

RECHERCHES SUR LA VAPORISATION

SOUS L'INFLUENCE D'UN COURANT GAZEUX

THÈSE

PRÉSENTÉE A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE FRIBOURG (SUISSE)
POUR OBTENIR LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

STANISLAS PRZEMYSKI

DE RADOM (POLOGNE RUSSE)



NEUCHÂTEL
IMPRIMERIE ATTINGER FRÈRES

1911

RECHERCHES SUR LA VAPORISATION

SOUS L'INFLUENCE D'UN COURANT GAZEUX

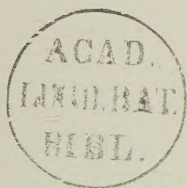
THÈSE

PRÉSENTÉE A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE FRIBOURG (SUISSE)
POUR OBTENIR LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

STANISLAS PRZEMYSKI

DE RADOM (POLOGNE RUSSE)



NEUCHÂTEL
IMPRIMERIE ATTINGER FRÈRES

1911

IGNACEMU MOŚCICKIEMU

poświęcam.

Ce travail a été effectué à l'Université de Fribourg dans l'Institut de Physique de M. le professeur Dr Joseph de Kowalski auquel j'exprime ma profonde reconnaissance pour la bienveillance qu'il a voulu me témoigner.

Le sujet du travail m'a été donné par M. le Docteur Casimir Jablczynski que je tiens à remercier cordialement pour la direction du présent travail et pour l'intérêt qu'il n'a cessé de me témoigner pendant le cours de mes recherches.

STANISLAS PRZEMYSKI.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

RECHERCHES SUR LA VAPORISATION

SOUS L'INFLUENCE D'UN COURANT GAZEUX

I

Introduction.

Le procès de vaporisation des liquides au point de vue cinétique a été en premier lieu étudié par J. Stefan¹. C'est lui qui a mis en évidence le rôle important de la diffusion dans le procès de vaporisation, en utilisant les équations de diffusion des gaz pour déterminer le coefficient de diffusion des vapeurs. En se basant sur des principes hydrodynamiques, Stefan arrive à l'équation :

$$(1) \quad v = - \frac{k}{P-p} \cdot \frac{dp}{dx},$$

où v est le volume de vapeur sous pression P , qui traverse dans l'unité de temps une hauteur dx du gaz immobile, renfermé dans un tube d'une section de 1 cm^2 au-dessus du liquide ; P — pression générale, p — pression partielle de

¹ *Wied. Ann.* 41. 723. 1890 ; *Wien. Ber.* 68 (II). 385. 1873 ; 98 (II). 1418. 1889.

vapeur et k — coefficient de diffusion. Le coefficient de diffusion k est proportionnel, selon J. Stefan, à la seconde puissance de la température absolue et inversement proportionnel à la pression :

$$(2) \quad k_t = k_0 \times \left(\frac{T}{T_0} \right)^n \times \frac{76}{P},$$

ou $n = 2$.

Ces deux équations ont été maintes fois vérifiées expérimentalement et ont permis à Stefan et à Winkelmann¹ de déterminer le coefficient de diffusion d'un grand nombre de corps.

Si la pression partielle de la vapeur p est suffisamment petite en comparaison avec la pression ambiante P , on peut représenter la vitesse de diffusion des gaz en général et des vapeurs en particulier, par l'équation de Dalton (au lieu de l'équation (1)) :

$$(3) \quad v = - \frac{k}{P} \cdot \frac{dp}{dx}.$$

Cette équation est moins exacte, mais cependant elle peut être utilisée avec réserve, si les faits observés sont trop compliqués pour être étudiés au moyen de l'équation (1).

Le coefficient de diffusion k est considéré comme constant dans les deux équations (1) et (3). Cependant les travaux de A. von Obermayer² et ceux de K. Waitz³ ont démontré que k dépend lui-même de la chute de pression du gaz en état de diffusion. Ainsi le premier des auteurs cités a trouvé que la diffusion avance plus rapidement, si les chutes de pression sont petites, et plus lentement lorsqu'elles sont grandes. K. Waitz avait trouvé que la constante de diffusion n'est pas

¹ *Wied. Ann.* 22. 1 et 152. 1884; 23. 203. 1884; 26. 105. 1885; 33. 445. 1888; 36. 93. 1889.

² *Wien. Ber.* 81 (II). 1120. 1880; 85 (II). 147 et 748. 1882; 87 (II). 188. 1883; 96 (II). 546. 1887.

³ *Wied. Ann.* 17. 201 et 351. 1882.

la même pour tout l'espace dans lequel le gaz diffuse. Le coefficient k tend, selon lui, à atteindre une certaine limite constante, pour chaque section du récipient dans lequel se produit la diffusion. Les valeurs de k , trouvées ainsi, ne différaient cependant que de 4 % au plus. Comme les auteurs cités ont fait des expériences dans des tubes ou récipients de 50-100 cm. de hauteur, on peut bien accepter k comme constant, si la diffusion s'opère sur une distance de quelques centimètres.

Pour ce qui concerne l'influence de la température sur le coefficient de diffusion, les expériences n'ont donné qu'approximativement les résultats prévus par la théorie de J. Stefan¹. Ce dernier avait trouvé au cours de ses déductions théoriques, basées sur un raisonnement hydrodynamique et sur la théorie cinétique des gaz, que le coefficient de diffusion est proportionnel au carré de la température absolue. Mais déjà Loschmidt² avait trouvé une divergence entre la théorie et les mesures directes. Ensuite von Obermayer, pour des expériences faites entre 8° et 60°, avait trouvé pour n dans l'équation (2) des valeurs différentes pour différents corps entre 1.74 et 2.05. Pour le coefficient de diffusion de la vapeur d'eau dans une atmosphère d'hydrogène, d'air et d'anhydride carbonique Winkelmann³ a trouvé les valeurs suivantes :

	$k_0 \frac{\text{cm}^2}{\text{sec}}$	n
Vapeur d'eau — hydrogène.	0.7516	1.712
» — air	0.2462	1.774
» — anhyd. carb	0.4387	1.972

Ces dernières valeurs ont servi dans le calcul des expériences citées au cours de ce travail.

¹ *Wied. Ann.* 41. 723. 1890.

² *Wien. Ber.* 61 (II). 367. 1870 ; 62 (II). 468. 1870.

³ *Wied. Ann.* 36. 93. 1889.

J. Stefan ainsi que A. Winkelmann ont étudié les lois de la diffusion des vapeurs dans un milieu calme. La vaporisation se produisait dans des petits tubes placés dans de telles conditions que la vapeur du liquide, en quittant le tube, était absorbée ou éloignée de suite ; la pression partielle de la vapeur en dehors du tube était constamment égale à 0. Une



Fig I

étude de la vaporisation des liquides, dans un milieu en mouvement, a été faite par M. P. de Heen¹. Un courant de gaz d'une vitesse déterminée entrainait dans une éprouvette A (Fig. I), remplie en partie de liquide, par un tube *a* qui arrivait bien près de la surface du liquide, et en sortait par le tube *b*. L'éprouvette A étant pesée avant et après chaque expérience, la différence des deux pesées donnait la quantité du liquide vaporisé pendant un temps déterminé. L'auteur cité avait étudié l'influence de la vitesse du courant gazeux, de la température, de la pression, de la nature du liquide, du courant gazeux et de l'état hygrométrique. Certains de ses résultats sont en contradiction avec la théorie du procès, basée sur la diffusion. Ainsi M. de Heen a trouvé que

« pour une vitesse du courant gazeux déterminée, la quantité du liquide vaporisé est directement proportionnelle à la tension de la vapeur du liquide ». M. de Heen a obtenu des résultats qui prouvent certainement le principe énoncé ; mais au point de vue des lois de la diffusion, qui devrait avoir lieu au cours de la vaporisation, les relations, entre la vitesse de vaporisation et la tension de la vapeur, sont de nature plus compliquée. La constante de diffusion augmente elle-même avec la température (v. éq. (2).

La discordance des résultats de M. de Heen avec la théorie de diffusion est bien plus évidente au sujet de l'influence de

¹ Bull. Acad. Belg., XXI. 1891.

la pression ambiante et de la nature du courant gazeux. A titre de loi limite, M. de Heen accepte que « la quantité de liquide vaporisé sous l'influence d'un courant gazeux... est indépendante de sa pression ». La théorie de diffusion prévoit, contrairement, que la vitesse de vaporisation est inversement proportionnelle à la pression ambiante. Ici, M. de Heen considère sa conclusion comme « une conséquence naturelle de cet autre fait que l'aptitude vaporisatrice d'un courant dépend essentiellement du frottement intérieur de ce gaz ; or on sait que le frottement intérieur est sensiblement indépendant de la pression ». Les données expérimentales, obtenues par M. de Heen, n'autorisent pas cependant la conclusion qu'il a faite, puisque le rapport des poids du liquide vaporisé à une pression de 770 et 159 mm. est 1 : 1,14 ; 1 : 1,21 ; 1 : 1,26.

M. de Heen a trouvé que « l'aptitude vaporisatrice du gaz est d'autant plus grande que son frottement est lui-même plus grand ». Par suite l'alcool éthylique et méthylique, par exemple, ont la plus grande vitesse de vaporisation dans l'air, ensuite dans l'anhydride carbonique, et la plus petite dans une atmosphère d'hydrogène. L'auteur cité en conclut que les procès de vaporisation sur la surface de la terre se produiraient bien plus lentement, si la terre était entourée d'une atmosphère d'hydrogène. Selon les mesures de A. Winkelmann, dans un milieu calme, la vitesse de vaporisation est trois à quatre fois plus forte dans l'hydrogène que dans l'air.

Ainsi, selon les données de M. de Heen, aucune des idées, concernant la vaporisation dans un milieu calme, ne pourrait trouver d'application pour l'étude de la vaporisation sous l'influence d'un courant gazeux.

Certaines idées sur la vaporisation ont été encore énoncées par M. W. Trabert ¹. En donnant un résumé du travail de M. Schierbeck, l'auteur cité trouve que pour la vaporisation

¹ W. Trabert, *Meteorologische Zeitschrift*, XIII, 261. 1896.

sous l'influence d'un courant gazeux, on doit donner préférence à la loi de Dalton, plutôt qu'à celle de Stefan. Dans l'équilibre qui s'établit entre le liquide et l'atmosphère gazeuse, la vitesse de vaporisation v est, selon lui, proportionnelle à la différence entre la tension de vapeur du liquide p_0 et sa pression partielle dans l'atmosphère gazeuse p :

$$a) \quad v = C (p_0 - p),$$

ou C est une constante qui dépend du coefficient de diffusion k , de la vitesse du courant gazeux V et de la température.

Ainsi il arrive à la formule

$$b) \quad v = k (1 + \alpha t) \sqrt{V} (p_0 - p), \left(\alpha = \frac{1}{273} \right),$$

qui, selon les mesures de M. Schierbeck, correspond mieux aux données expérimentales qu'une formule analogue, déduite par M. Schierbeck des travaux de J. Stefan et ayant l'aspect suivant :

$$c) \quad v = \frac{k}{h} (1 + \alpha t) \cdot \sqrt{V} \ln \frac{P - p}{P - p_0}$$

(h — distance entre l'ouverture du récipient et le niveau du liquide, P — pression barométrique). M. Trabert trouve que la formule (b) serait parfaitement exacte s'il n'y avait pas d'accumulation de vapeur au-dessus du liquide, de même que la formule (c), ou plutôt la loi de Stefan n'est applicable que si l'espace au-dessus du liquide est tout à fait calme. Les expériences de M. Schierbeck se trouvent entre les deux cas limites, mais se rapprochent plus du premier et, par suite, c'est la formule (b) qui y correspond.

D'accord avec M. Trabert, nous réservons aux deux formules la valeur d'une approximation qui, en outre, ren-

ferme le terme $\sqrt{V}$ introduit seulement pour satisfaire aux données expérimentales.

Dans la suite est présenté un nouveau point de vue qui permet de déduire des relations mathématiques, peut-être moins simples, mais satisfaisant plus la théorie de diffusion et renfermant moins de termes arbitrairement choisis.

Représentons-nous un récipient (Fig. II) rempli de liquide jusqu'au niveau cd . Un courant gazeux qui pénètre dans le récipient par a et en sort par b , forme au-dessus du liquide une série de couches gazeuses en mouvement qu'on peut supposer horizontales et d'une vitesse inégale. La vitesse de différentes couches gazeuses augmente avec la distance du niveau fixe du liquide. Le liquide qui passe à l'état de vapeur se répand dans tout le volume gazeux et ensuite est emmené par le courant gazeux.

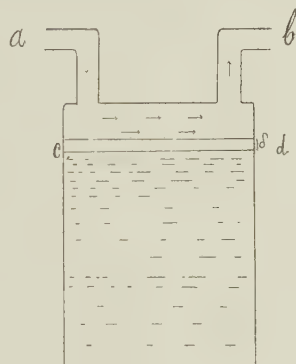


Fig. II.

Le mouvement du courant gazeux entre a et b (Fig. II) est très compliqué; son interprétation mathématique ne pourrait être aucunement exprimée d'une manière accessible. Pour simplifier le procès, on introduira une valeur accessible : la mince couche calme, d'épaisseur δ , qui repose sur le liquide et qui est saturée de sa vapeur à la limite du liquide. A travers cette couche a lieu la diffusion de vapeur, occasionnée par la chute de concentration de vapeur dans la direction verticale. Pour compenser l'effet de cette supposition, on acceptera qu'aucune différence de concentration ne peut subsister dans la direction verticale en dessus de δ et que le gaz est parfaitement mélangé dans la même direction. Le procès serait ramené, dans son ensemble, à la diffusion à travers la couche calme δ .

Le point de vue cité tout à l'heure doit son origine à la

théorie du procès de dissolution des corps solides accepté par Whitney et Noyes¹ et par W. Nernst².

Les deux premiers acceptent qu'à la limite de la phase liquide, suffisamment agitée, et de la phase solide, le liquide est toujours saturé, et que la vitesse de dissolution dépend de la vitesse de diffusion du corps dissout vers l'intérieur de la phase liquide. Ce principe a été appliqué par W. Nernst à l'étude de la vitesse de réaction dans un système hétérogène. M. Nernst accepte que l'équilibre chimique à la limite des deux phases s'établit momentanément et qu'à la phase solide adhère une mince couche calme δ où a lieu une chute de concentration, tandis que l'intérieur du liquide agité est libre de toute différence de concentration. Ainsi, comme facteur dont dépend la vitesse de réaction, il reste seulement la vitesse de diffusion de la phase solide à travers la couche δ .

La théorie de Nernst, concernant le domaine des réactions dans un système hétérogène, se trouve confirmée par les travaux de E. Brunner³ (dissolution de $Mg(OH)_2$ dans C_6H_5COOH , HCl , $HCOOH$; dissolution de différents métaux, oxydes et hydroxydes métalliques, et carbonates dans les acides, etc.), L. Bruner et St. Tolloczko⁴, K. Jablczyński⁵ (procès catalytique) et autres.

La théorie de Whitney, Noyes et Nernst, très féconde dans le domaine de la cinétique des réactions, dans un système hétérogène, peut trouver une application dans l'étude quantitative de tous les procès en général dans un système hétérogène.

¹ *Zeit. phys. Chem.* 23. 689. 1897.

² *Zeit. phys. Chem.* 47. 52. 1904.

³ *Zeit. phys. Chem.* 47. 56. 1904.

⁴ *Zeit. phys. Chem.* 35. 283. 1900.

⁵ *Bull. Acad. Crac.* 48 ser. A. 1908.

II

Théorie.

En se basant sur le modèle établi au chapitre précédent, on examinera trois moments différents dans le procès de vaporisation sous l'influence d'un courant gazeux :

1° La diffusion de la vapeur à travers la couche calme δ dans la direction verticale ;

2° La diffusion de la vapeur dans l'intérieur du courant gazeux, en dehors de δ , dans la direction horizontale et opposée à celle du courant gazeux. Cette diffusion résulte du fait que le gaz en mouvement se sature progressivement de la vapeur, pendant son passage au-dessus de la couche δ , et que la concentration de vapeur augmente dans la direction horizontale ;

3° Le mouvement de la vapeur avec le courant gazeux.

La fig. III facilitera la compréhension du raisonnement. Les couches I, II, III (Fig. III) sont infiniment minces dans

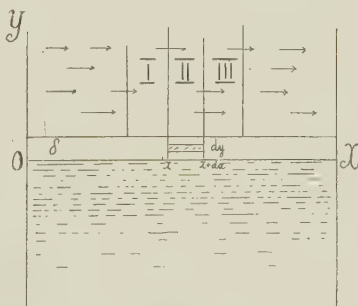


Fig. III.

la direction des x , mais possèdent dans les autres directions de l'espace les dimensions y et z .

A. 1° Grâce à la diffusion de la vapeur, depuis la surface

du liquide dans la direction des y , un certain volume $dv \uparrow$ ¹ de vapeur passe, selon l'équation (1), par un élément dy de la couche calme δ , dans l'unité de temps :

$$(4) \quad dv \uparrow = - \frac{k \cdot z \cdot dx}{P - p} \cdot \frac{dp}{dy};$$

$z \cdot dx$ est la surface de l'élément dy ; dp est la chute de pression partielle de la vapeur entre les deux limites de l'élément dy ; P — la pression générale; p — la pression partielle de la vapeur dans la couche II, et k — le coefficient de diffusion.

L'intégration de cette équation entre les limites

$y = 0, p = p_0$ (p_0 — tension de vapeur du liquide)
et $y = \delta, p = p$ amène aux équations suivantes :

$$dv \uparrow \int_{y=0}^{y=\delta} dy = - k \cdot z \cdot dx \int_{p=p_0}^{p=p} \frac{dp}{P - p};$$

$$(5) \quad dv \uparrow = \frac{k \cdot z}{\delta} \left(\ln \frac{P - p}{P - p_0} \right) dx.$$

$dv \uparrow$ de l'éq. (5) représente le volume de vapeur de pression P qui, dans l'unité de temps, passe dans la couche II, sous l'action de la diffusion dans la direction des y .

2° La différence de pression partielle de la vapeur entre la couche III et II, II et I produit la diffusion dans la direction opposée au mouvement du gaz. Le volume $v_1 \leftarrow$ de vapeur, qui pénètre de la couche III dans II, est exprimé, selon l'équation (1), par :

$$v_1 \leftarrow = - \frac{k \cdot z \cdot y}{P - p} \left(\frac{dp}{dx} \right)_{x+dx}$$

¹ Remarque. Les désignations suivantes sont acceptées une fois pour toutes dans le travail présent :

$\uparrow$ diffusion positive dans la direction des y .
 $\downarrow$ diffusion négative dans la direction des y .
 $\rightarrow$ diffusion positive dans la direction des x .
 $\leftarrow$ diffusion négative dans la direction des x .

$$(6) \quad v_{1 \leftarrow} = - \frac{k \cdot z \cdot y}{P-p} \cdot \frac{dp}{dx} - k \cdot z \cdot y \frac{d}{dx} \left(\frac{1}{P-p} \frac{dp}{dx} \right) dx.$$

De la couche II sort vers I le volume de vapeur :

$$(7) \quad v_{2 \leftarrow} = - \frac{k \cdot z \cdot y}{P-p} \left(\frac{dp}{dx} \right)_x.$$

3° Avec le courant gazeux de vitesse V arrive de I dans la couche II un certain volume $v_{1 \rightarrow}$ de vapeur qui dépend de la pression partielle de la vapeur à la limite de I et II. Cette pression est $p - \frac{dp}{dx} dx$, si la pression à la limite de II et III est p . Alors, de la couche I entre dans II le volume de vapeur :

$$(8) \quad v_{1 \rightarrow} = \frac{V}{P} \left(p - \frac{dp}{dx} dx \right)$$

De la couche II sort vers III :

$$(9) \quad v_{2 \rightarrow} = \frac{V}{P} (p)_x.$$

Tout le procès étant stationnaire, la vapeur ne peut pas s'accumuler dans la couche II. Elle la traverse continuellement, et alors le volume de vapeur qui arrive dans la couche II est égal à celui qui en sort :

$$(10) \quad dv_{\uparrow} + v_{1 \rightarrow} + v_{1 \leftarrow} = v_{2 \rightarrow} + v_{2 \leftarrow}.$$

Par substitution dans l'éq. (10) des valeurs des équations (5), (6), (7), (8) et (9), on arrive à l'expression :

$$(11) \quad \frac{k \cdot z}{\delta} \ln \frac{P-p}{P-p_0} + k \cdot z \cdot y \frac{d^2 \ln (P-p)}{dx^2} - \frac{V}{P} \cdot \frac{dp}{dx} = 0.$$

B. La difficulté de résoudre l'équation (11) et de la vérifier ensuite expérimentalement nous a forcé de recourir à une équation-base, moins exacte, mais plus simple, que celle de J. Stefan, c'est-à-dire au principe de Dalton. Selon ce dernier, la vitesse de diffusion est proportionnelle à la chute de pression partielle de la vapeur et inversement proportionnelle à la pression de l'espace ambiant. Ce principe peut être utilisé tant que p est plus ou moins négligeable en comparaison de P (v. éq. (3)).

On examinera le procès d'une manière analogue à la précédente.

1° Comme précédemment le volume de vapeur qui, dans l'unité de temps, traverse un élément dy de la couche calme δ , par une surface $z \cdot dx$, est :

$$(12) \quad dv_{\uparrow} = - \frac{k \cdot z \cdot dx}{P} \frac{dp}{dy} \cdot ^1$$

L'intégration de l'éq. (12) entre les limites :

$$\begin{aligned} y &= \delta, \quad p = p \text{ et} \\ y &= 0, \quad p = p_0 \end{aligned}$$

amène à l'expression :

$$(13) \quad dv_{\uparrow} = \frac{k \cdot z}{P \cdot \delta} (p_0 - p) \cdot dx,$$

qui représente le volume de vapeur qui, dans l'unité de temps, se répand dans la couche II, grâce à la diffusion par la couche immobile δ .

2° Pour cause de différence de pression partielle de vapeur dans les couches verticales I, II, III, on a de nouveau une diffusion de vapeur, rétrograde par rapport au mouvement

¹ Les désignations sont les mêmes que dans A.

du gaz. De la couche III entre ainsi dans la couche II dans l'unité de temps le volume $v_1 \leftarrow$:

$$(14) \quad v_1 \leftarrow = - \frac{k \cdot y \cdot z}{P} \left(\frac{dp}{dx} \right)_{x+dx} ;$$

$$v_1 \leftarrow = - \frac{k \cdot y \cdot z}{P} \left(\frac{dp}{dx} + \frac{d^2 p}{dx^2} dx \right) .$$

De la couche II sort vers I le volume $v_2 \leftarrow$:

$$(15) \quad v_2 \leftarrow = - \frac{k \cdot z \cdot y}{P} \cdot \frac{dp}{dx} .$$

3° Comme résultat du mouvement du gaz, le volume $v_1 \rightarrow$ entre de la couche I dans II :

$$(16) \quad v_1 \rightarrow = \frac{V}{P} (p)_{x-dx} = \frac{V}{P} \left(p - \frac{dp}{dx} dx \right) ,$$

si le courant gazeux est de vitesse V.

Le volume $v_2 \rightarrow$ sort de II et se dirige vers III :

$$(17) \quad v_2 \rightarrow = \frac{V}{P} (p)_x = \frac{V}{P} p .$$

Le procès étant stationnaire, la vapeur traverse continuellement la couche II: le volume de vapeur qui arrive dans II est égal à celui qui en sort :

$$dv \uparrow + v_1 \rightarrow + v_1 \leftarrow = v_2 \rightarrow + v_2 \leftarrow .$$

Par substitution dans la dernière équation des valeurs des éq. (13), (14), (15), (16), (17), on obtient :

$$(18) \quad \frac{d^2 p}{dx^2} - \frac{V}{k \cdot y \cdot z} \frac{dp}{dx} + \frac{1}{\delta y} (p_0 - p) = 0 .$$

En substituant :

$$p_0 - p = e^{\gamma x}; -\frac{dp}{dx} = \gamma e^{\gamma x}; \frac{d^2 p}{dx^2} = -\gamma^2 e^{\gamma x}$$

on arrive à l'expression :

$$\gamma^2 e^{\gamma x} - \frac{V}{k y z} \gamma e^{\gamma x} - \frac{1}{\delta y} e^{\gamma x} = 0;$$

$$(19) \quad \gamma = \frac{V}{2 k y z} \pm \sqrt{\frac{V^2}{4 k^2 y^2 z^2} + \frac{1}{\delta y}}.$$

L'équation (18) intégrée a la forme:

$$(20) \quad p_0 - p = \alpha_1 e^{\gamma_1 x} + \alpha_2 e^{\gamma_2 x},$$

où α_1 et α_2 sont des coefficients indéterminés, puisque aucune des conditions-bases du raisonnement n'indique laquelle des deux racines de l'équation (19) doit être choisie.

L'équation (20) n'est pas utilisable elle-même pour le calcul des données expérimentales qu'on peut avoir à sa disposition, et par suite on aura recours à une nouvelle simplification dont il est question dans la suite.

C. En négligeant en attendant la diffusion rétrograde, on peut ramener le procès en question aux deux moments suivants.

1° La diffusion de la vapeur à travers la couche δ , dans la direction des y , nous amène à l'éq. (13) de la partie B :

$$(21) \quad dv_{\uparrow} = \frac{k \cdot z}{P \cdot \delta} (p_0 - p) \cdot dx,$$

qui représente le volume de vapeur qui arrive dans l'élément II, dans l'unité de temps, et pour une surface $z \cdot dx$.

2° Le gaz étant en mouvement de vitesse V , le volume de vapeur amené de I dans II par suite de ce mouvement est [v. éq. (16)] :

$$(22) \quad v_{1 \rightarrow} = \frac{V}{P} \left(p - \frac{dp}{dx} \cdot dx \right).$$

De l'élément II sort vers III le volume [v. éq. (17)]

$$(23) \quad v_{2 \rightarrow} = \frac{V}{P} \cdot p$$

Le procès étant stationnaire, le volume de vapeur qui arrive dans II est égal à celui qui en sort :

$$dv \uparrow + v_{1 \rightarrow} = v_{2 \rightarrow}.$$

Par substitution dans la dernière équation les valeurs des éq. (21), (22), (23), on obtient

$$\frac{k \cdot z}{P \cdot \delta} (p_0 - p) \cdot dx = \frac{V}{P} \cdot dp,$$

ou bien

$$\frac{dp}{p_0 - p} = \frac{k \cdot z}{V \cdot \delta} \cdot dx.$$

L'intégration de cette dernière équation entre les limites

$$x = 0 \text{ et } p = 0,$$

$$x = x \text{ et } p = p,$$

amène aux expressions :

$$\int_0^p \frac{dp}{p_0 - p} = \frac{k \cdot z}{V \cdot \delta} \int_0^x dx;$$

$$(24) \quad \ln \frac{p_0}{p_0 - p} = \frac{k \cdot z \cdot x}{V \cdot \delta}.$$

Deux faits sont négligés dans l'éq. (24), la plus simple pour représenter le procès de vaporisation dans une atmosphère mobile. L'équation de Dalton qui sert de point de départ, au lieu de la valeur de pression $P - p$, renferme P . Les expériences citées au cours de ce travail donnent en général $P - p = (0,98 \text{ à } 0,97) P$; mais en même temps, l'étude de l'influence de la pression sur la vaporisation dans un courant gazeux, amène à la conclusion que cette influence est peu considérable, même pour des variations de pression ambiante de 10 %. Il est alors évident qu'à cet égard l'équation (24) est suffisamment exacte.

Il n'en est pas de même pour l'influence de la diffusion rétrograde, éliminée dans l'éq. (24). L'expérience donne de nouveau une réponse à cet égard, car le rôle de la diffusion directe est considérablement abaissé dans le procès de vaporisation mobile, en comparaison avec la vaporisation calme. Il faut donc introduire dans l'éq. (24) un terme qui compenserait l'influence de la diffusion rétrograde. Comme celle-ci ne dépend que du coefficient de diffusion et agit dans le sens opposé à la diffusion directe, on peut, en vue de la dite compensation, élever le terme k (coeff. de diff.) de l'éq. (24) à une puissance fractionnaire m et transformer cette équation en :

$$(25) \quad \ln \frac{p_0}{p_0 - p} = \frac{z \cdot \alpha}{V \cdot \delta} (k)^m ; 0 < m < 1 .$$

III

Disposition des appareils.

La valeur-base, qui peut servir dans le calcul des expériences selon les formules citées plus haut, c'est la quantité du liquide qui s'évapore sous l'influence d'un courant gazeux, bien déterminé.

L'eau, comme liquide, est particulièrement commode, et c'est elle qui a servi dans toutes les mesures opérées. Pour mesurer la quantité d'eau vaporisée, on l'absorbait au moyen du chlorure de calcium calciné.

Un courant de gaz entre par le gazomètre A (Fig. IV), traverse un flacon laveur B, contenant de l'acide sulfurique conc., et deux tubes C en U de grandes dimensions, remplis de CaCl_2 , pour être débarrassé de vapeur d'eau ; puis il passe par un tube métallique D, spiralé, pour être chauffé à la température du thermostat et arrive enfin dans un récipient F (10 cm. de haut., 6,5 cm. de diam.). Le tube α , d'environ 1 cm. de diam.; qui amène le gaz, se termine à la surface inférieure du bouchon qui ferme le récipient. A l'extrémité opposée du bouchon, à une distance de 4,6 cm. et au même niveau, se trouve un second tube α' , par lequel le gaz quitte le récipient après avoir passé au-dessus du liquide. Ensuite le gaz, contenant déjà de la vapeur du liquide, rencontre sur son passage un groupe de tubes G et K, remplis de CaCl_2 et pesés avant et après chaque expérience. Les tubes G ont été placés dans le thermostat, dans une caissette H en zinc, pour éviter la condensation de la vapeur hors des tubes.

Pour avoir depuis le commencement de chaque expérience une vitesse et une pression du courant gazeux déterminées et invariables, le tube a' (Fig. IV, coupe horizontale) était muni d'une ramification et d'un robinet d à trois voies. Avant le commencement de l'expérience, le courant gazeux, sortant du récipient F, était dirigé sur la voie latérale, formée par la ramification du tube a' (non reliée aux tubes à absorption G) et par le tube M qui était en communication avec la partie gauche des appareils. Au moment voulu, au moyen du robinet d et d'une pince à caoutchouc n , la voie latérale était découplée et le courant gazeux traversait les tubes à absorption G et K.

Le courant d'air était obtenu au moyen d'une trompe à eau. Le fait que la pression de l'eau est fortement variable, forçait d'intercaler un appareil à régler la chute de pression donnée par la trompe. Ce but a été réalisé au moyen d'un régulateur imitant celui de M. de Heen¹. Si le vide dans le ballon N' dépassait une certaine limite, le mercure du manomètre R montait jusqu'au fil de platine i , soudé au bout du tube g . Les circuits des électro-aimants S et S' étaient fermés momentanément. k attiré par S, et le robinet r placé sur le tube conduisant à la trompe, fermé en partie. Quand le mercure dans R s'abaissait, les circuits des deux électroaimants s'interrompaient, et k , en retombant, ouvrait le robinet r . En réglant la distance entre le fil de platine i et le niveau du mercure, la position du robinet r et la pince à caoutchouc p , on parvenait à obtenir un courant gazeux d'une vitesse suffisamment constante. La hausse et la baisse successives de pression, qui résultaient du fonctionnement continu des électroaimants, n'avaient pas d'influence sur la pression dans le ballon N pourvu d'un manomètre à eau P. Les ballons N et N' étaient destinés à diminuer les oscillations de pression.

Le récipient F a été pourvu d'avance d'un agitateur, car

¹ *Bull. Acad. Belg.* 1. c.

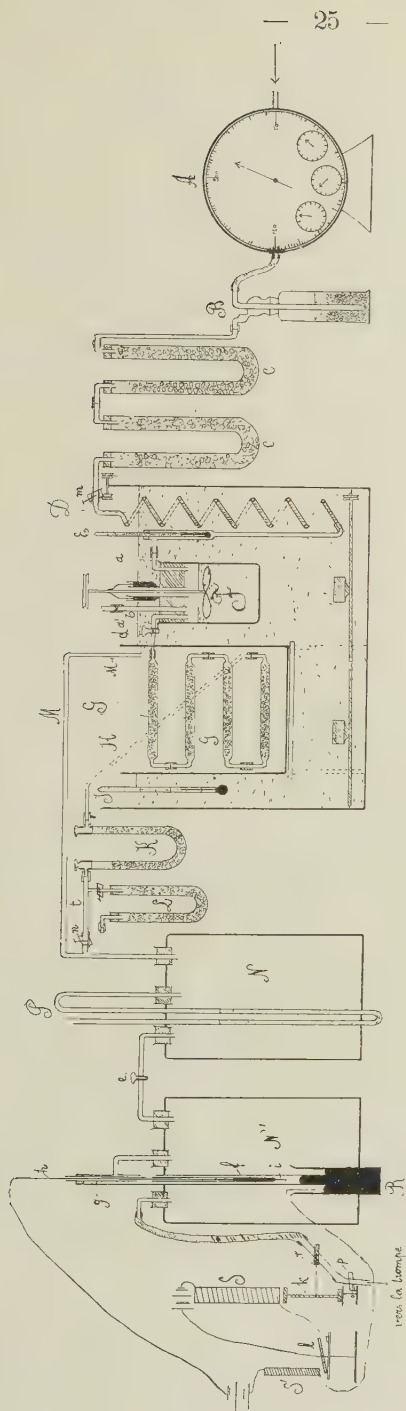
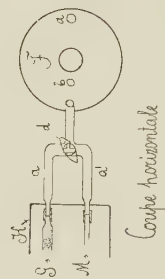


Fig. IV.



certaines expériences l'ont exigé. L'agitateur en verre, avec quatre ailes, était fermé au moyen de mercure. Les parois de F, ainsi que le bouchon en liège qui le fermait et l'axe de l'agitateur ont été paraffinés, pour que les gouttes du liquide ne puissent pas s'y arrêter. Le tube *b* servait pour remplir et vider le récipient F. Deux thermomètres, E sur le parcours du gaz et J dans le thermostat, contrôlaient la température. Enfin, un agitateur mélangeait continuellement l'eau du thermostat, dont le volume assez considérable (50 litres), permettait facilement de maintenir une température variable dans les limites de $\pm 0,1^{\circ}$.

IV

Méthode expérimentale.

Pour 2 ou 3 expériences, le récipient F (Fig. IV) était rempli de 190 cc.¹ d'eau distillée. Le remplissage était fait au moyen d'un fin tube de verre, soudé à un entonnoir, qu'on introduisait dans F par le tube en verre *b* (Fig. IV). Pour que le tube *b* ne soit pas humecté par le tube-entonnoir, on plaçait dans le tube *b* un petit tube de verre de diamètre intermédiaire entre les deux autres. De cette manière, le dernier tube seul, qu'on retirait après avoir rempli le récipient, était en contact direct avec le tube-entonnoir, et sur le tube *b* lui-même, les gouttes d'eau ne pouvaient pas s'arrêter. Cette précaution était indispensable pour que la vapo-

¹ Dans les expériences destinées à établir l'influence de l'abaissement du niveau du liquide, la quantité d'eau était variable.

risation ait lieu seulement à la surface du liquide. Pour la même cause l'eau distillée destinée au récipient F devait avoir au moment du remplissage une température inférieure à celle du thermostat, autrement la vapeur aurait pu se condenser sur toutes les parois de F. Pendant que la température du thermostat arrivait au point voulu, on pesait les tubes G et K (Fig. IV) remplis de CaCl_2 . Après avoir fixé ces derniers sur une planchette en bois, on les plaçait dans la caissette H et on les reliait aux tubes a' et t au moyen de petits tubes en caoutchouc. Tout l'ensemble des tubes au CaCl_2 restait fermé d'un côté par le robinet en verre d et de l'autre par la pince n . Le robinet d , muni de 3 voies, permettait alors d'établir un courant gazeux d'une vitesse voulue au moyen de la voie latérale (a' -M). Cela étant fait, on faisait passer le courant gazeux par les tubes (G) au CaCl_2 , en ouvrant la pince n et en tournant convenablement le robinet d . Depuis ce moment, le temps était mesuré au moyen d'un chronomètre. Après avoir fait passer 30 ou 40 litres de gaz, on arrêtait en même temps le chronomètre, le courant gazeux et ensuite la trompe à eau. Comme il n'était pas possible de tourner en même temps le robinet d , la pince n et d'arrêter la trompe, il se faisait un vide dans les tubes au CaCl_2 . Pour éviter la pénétration dans ces tubes, de l'air du laboratoire, saturé de vapeur, on rétablissait lentement la pression atmosphérique dans les tubes G-K au moyen de l'air qui passait par un tube en U rempli de CaCl_2 (L. Fig. IV). Une nouvelle pesée des tubes G-K donnait par différence la quantité de vapeur du liquide emmenée par un nombre déterminé de litres de gaz (lecture du gazomètre) pendant un temps déterminé.

La méthode décrite diffère de celle de M. de Heen, et selon notre avis elle peut fournir des résultats probablement plus exacts.

Voilà quelques exemples des pesées des tubes au chlorure de calcium.

N^o 5. — Vitesse 3.49 lit. par min.

Pesée	Tube I ^{er}	Tube II ^{me}	Tube III ^{me}	Tube IV ^{me}	Tube V ^{me}
	gr.	gr.	gr.	gr.	gr.
Après	30.0632	37.2735	41.6598	38.5614	32.3376
Avant l'expérience . . .	29.6930	37.1805	41.6486	38.5590	32.3356
	0.3702	0.0930	0.0112	0.0024	0.0020

Total 0.4788 gr. dans 31.27 litres.

N^o 6. — Vitesse 2.02 lit. par min.

Pesée	Tube I ^{er}	Tube II ^{me}	Tube III ^{me}	Tube IV ^{me}	Tube V ^{me}
	gr.	gr.	gr.	gr.	gr.
Après	35.2534	37.9602	42.0609	43.9630	60.1374
Avant l'expérience . . .	34.8370	37.8770	42.0398	43.9566	60.1371
	0.4194	0.0832	0.0211	0.0064	0.0003

Total : 0.5304 gr. dans 31.09 litres.

Dans les « tubes V^{mes} » la quantité de vapeur d'eau absorbée ne dépasse pas 0,5 % pour la plus grande vitesse du courant gazeux, ce qui autorise bien à considérer la méthode comme suffisamment exacte par rapport à une absorption complète de la vapeur d'eau.

Pour ce qui concerne le calcul des données expérimentales, on a procédé de la manière suivante : Le volume de gaz qui avait traversé l'appareil pendant l'expérience et dont la lecture était faite sur le gazomètre, était réduit à la température du thermostat. Un thermomètre placé à côté du gazomètre indiquait la température du gaz traversant le gazomètre. Ce volume réduit, divisé par la durée de l'expérience, donne la vitesse du courant gazeux. Enfin le poids de l'eau absorbée par le CaCl_2 , divisé par le volume total du gaz, donne la *concentration de la vapeur en grammes par litre*, (c dans toutes les tables).

Comme la concentration c de la vapeur est proportionnelle à la pression partielle de vapeur, sa valeur numérique était utilisée comme telle dans tous les calculs où on avait à faire à des quotients de pression ¹ (p) ; comme

$$\frac{p_0}{p} = \frac{c_0}{c} .$$

on peut toujours remplacer un de ces rapports par l'autre.

Toutes les expériences, excepté celles qui étaient destinées à établir l'influence de la température, ont été exécutées à la température de $25^\circ \pm 0,1^\circ$.

V

Vitesse du courant gazeux.

M. P. de Heen² a trouvé, comme résultat de ses expériences, « que les vitesses de vaporisation S sont proportionnelles à la racine carrée de la vitesse V du courant gazeux » :

$$S = H \sqrt{V} .$$

H est une constante pour des vitesses différentes du courant gazeux, toutes choses égales d'ailleurs. La neuvième colonne du Tab. 1 (pag. 31) démontre que la constante H diminue très sensiblement dans le même sens que les vitesses du courant gazeux et qu'elle ne peut nullement être considérée, comme réellement invariable.

Pour ce qui concerne les équations déduites précédem-

¹ Voir éq. (25) pag. 22.

² *Bull. Acad. Belg.*, 1. c.

ment, on utilisera, comme il a été remarqué au chap. II, la dernière seulement (25) :

$$(25) \quad \lg \frac{p_0}{p_0 - p} = \lg \frac{c_0}{c_0 - c} = \frac{z \cdot x}{V \cdot \delta} (k)^m \cdot \lg e.$$

Pour le moment, on l'étudiera seulement par rapport aux termes V et δ . Il est évident que *l'épaisseur δ de la couche calme*, dont l'existence a été acceptée au cours des déductions théoriques, *diminue avec l'accroissement de la vitesse du courant gazeux*, et les données expérimentales doivent donner la réponse au sujet des changements que subit δ par rapport à V . Environ 150 expériences dont quelques-unes sont citées dans le Tab. 1 (p. 31) et les autres dans les tableaux suivants, indiquent que *l'épaisseur de la couche calme*, toutes choses égales d'ailleurs, *est inversement proportionnelle*, dans de larges limites, *à la racine carrée de la vitesse du courant gazeux*.

Si on accepte

$$\delta = \frac{\lambda}{\sqrt{V}},$$

où λ ne dépend plus de la vitesse du courant gazeux, mais varie en général avec les autres conditions expérimentales, on aura :

$$\lg \frac{c_0}{c_0 - c} = \frac{z \cdot x}{\lambda} (k)^m \cdot \frac{1}{\sqrt{V}} \cdot \lg e,$$

ou plus simplement

$$(26) \quad \sqrt{V} \cdot \lg \frac{c_0}{c_0 - c} = K,$$

K étant une constante par rapport à la vitesse du courant gazeux, mais fonction de toutes les autres conditions expérimentales.

Le Tabl. 1. renferme quatre groupes de mesures, dont les deux premiers renferment des expériences exécutées avec deux récipients F (Fig. IV) particuliers et ne différant entre eux que par suite de petites modifications de montage des

La constante K varie dans chaque groupe irrégulièrement dans les limites $\pm 2,5 \%$. On l'utilisera pour ramener les données expérimentales, obtenues pour des vitesses différentes, à une vitesse moyenne de 2 litres par minute, comme cela a été fait dans le calcul des expériences sur l'influence de la pression (chap. VII), de la température (chap. VIII), etc.

Tous les auteurs qui ont étudié les réactions dans un système hétérogène : phases solide et liquide — acceptent que la réaction est basée sur la diffusion, si sa vitesse dépend de la vitesse d'agitation. On peut généraliser ce fait pour tous les procès des systèmes hétérogènes, et alors, en vue de l'analogie entre l'agitation du liquide et le mouvement gazeux, *l'influence de la vitesse du courant gazeux sur la vitesse de vaporisation* (comme le démontre la colonne sept du Tab. 1) *est une preuve que la vaporisation sous l'influence d'un courant gazeux est un procès basé sur la diffusion.*

VI

Abaissement du niveau du liquide.

C'est plutôt la nécessité de se rendre compte de l'influence de l'abaissement du niveau du liquide sur tout le procès d'évaporation, au cours de quelques mesures successives, qui a été la cause des mesures faites à cet égard. Les résultats sont présentés dans les trois derniers groupes du Tab. 1 (pag. 31). La constante $K = \sqrt{V} \cdot \lg \frac{c_0}{c_0 - c}$ qui n'est une constante que par rapport à la vitesse du courant gazeux est

représentée par un nombre diminuant dans le sens inverse de la distance entre le niveau du liquide et le bouchon du récipient F.

En calculant au moyen de cette constante la concentration de vapeur c pour les trois distances étudiées et pour une vitesse de 2 lit./min. on obtient le tableau suivant :

TABLEAU 2

NN des expériences utilisées pour le calcul	Distance entre le niveau du liquide et le bouchon	$K = \sqrt{V. \lg \frac{c_0}{c_0 - c}}$ (Moyenne)	Concentration c de vapeur pour une vitesse de 2 lit./min.	Quantité de liquide vaporisé par min. pour une vitesse de 2 lit./min.
36,38,37	4,1 cm.	0.592	0.01407 gr.	0.02814 gr.
30,29,31	2,7 »	0.749	0.01603 »	0.03206 »
32,34,33,35	1,4 »	0.832	0.01689 »	0.03378 »

Ce tableau permet de conclure que la vitesse d'évaporation du liquide (cinquième colonne du Tab. 2) diminue plus rapidement que n'augmente la distance entre le niveau du liquide et le bouchon. S'il y avait une proportionnalité entre ces deux termes, on attendrait que la vitesse d'évaporation de 0,02814 gr. par minute ait lieu seulement pour une distance de $2,7 + 1,3 \frac{0.03206 - 0.02814}{0.03378 - 0.03206} = 5,66$ cm., tandis qu'en réalité elle a lieu déjà pour la distance de 4,1 cm.

VII

Influence de la pression ambiante.

Dans le chap. I^{er}, on a parlé du principe énoncé par M. de Heen, concernant l'influence de la pression ambiante sur la vaporisation sous l'influence d'un courant gazeux. En éliminant dans ce principe l'influence de la pression sur la vitesse de vaporisation, M. de Heen s'est trouvé en contradiction avec la théorie de diffusion. Les données numériques de cet auteur, où la quantité du liquide vaporisé dans une atmosphère de 160 mm. de pression était de 14-20 % plus grande que pour la pression ordinaire, n'autorisent pas trop à faire la conclusion qui a été faite. Il est vrai que M. de Heen a fait encore d'autres expériences avec des vaporimètres spéciaux où il s'est plus rapproché de son principe ; mais ces expériences, ayant été faites dans des conditions non comparables avec les nôtres, il nous est bien permis de ne pas les prendre en considération.

D'autre part l'éq. (25) indique que la pression, en conservant son rôle particulier dans la vitesse de diffusion, influe la vaporisation mobile bien plus faiblement qu'on ne l'attendrait. L'équation (25)

$$\lg \frac{c_0}{c_0 - c} = \frac{z \cdot x}{V \cdot \delta} (k)^n \cdot \lg e$$

par substitution de l'éq. (2)

$$k_t = k_0 \cdot \left(\frac{T_0 + t}{T_0} \right)^n \cdot \frac{76}{P},$$

(P — pression ambiante) prend la forme suivante :

$$\lg \frac{c_0}{c_0 - c} = \frac{z \cdot x}{V \cdot \delta} \cdot k_0^m \cdot \left(\frac{T_0 + t}{T_0} \right)^{m \cdot n} \cdot \left(\frac{76}{P} \right)^m \cdot \lg e.$$

Il est évident qu'à des différences assez considérables de pression, correspondent des variations plus faibles de la concentration de vapeur c resp. de la vitesse d'évaporation, que cela n'aurait lieu pour la vaporisation calme, l'exposant m étant une fraction.

Ce fait, pourtant bien prévu par la théorie, a probablement amené M. de Heen à son principe.

En introduisant dans l'équation précédente la constante de la vitesse du courant gazeux $K = \sqrt{V} \cdot \lg \frac{c_0}{c_0 - c}$, on la transforme en

$$K \cdot (P)^m = \frac{z \cdot x}{\lambda} k_0^m \cdot \left(\frac{T_0 + t}{T_0} \right)^{m \cdot n},$$

où $K (P)^m$ ne dépend plus de la pression et reste invariable, tant que les autres conditions expérimentales ne changent pas.

Pour avoir dans le récipient F (Fig. IV) une pression diminuée, on serrait la pince m (Fig. IV) placée sur le tube en caoutchouc, qui reliait les parties C et D. De cette manière, la trompe donnait, dans toute la partie gauche des appareils, un vide voulu, mesuré au moyen d'un manomètre ouvert, à mercure, relié avec le tube b (dans le bouchon du récipient F).

Les deux groupes de mesures citées dans le tableau ci-dessous, ont été faites dans des conditions un peu différentes (la seconde après nettoyage et nouveau montage des appareils), de sorte que les expériences de chaque groupe peuvent seules être comparées entre elles.

Dans le calcul, on a fait les corrections des volumes indiqués par le gazomètre, en les ramenant à la température de

25° (température du thermostat) et la pression réelle dans le récipient F, indiquée par le manomètre. Cela était nécessaire, puisqu'il fallait connaître la concentration c en grammes par litre. Des mesures avec pression inférieure à 40 cm. de mercure ne pouvaient être exécutées avec l'appareil utilisé à cause du danger de ne plus l'avoir suffisamment étanche.

TABLEAU 3

N°	Volume total du gaz en lit. sous pression P	Quantité du liquide vaporisé en gr.	Durée de l'expérience en minutes-secondes	Vitesse V du courant gazeux en lit./minutes	Concentration c de vapeur en gr. par lit.	Pression P en cm. de mercure	Vitesse de vaporisation S pour une vitesse du courant gazeux $V = 2$ lit.	$K = \sqrt{V} \cdot lg \frac{c_0}{c_0 - c}$	$K \cdot (P)^{0.1}$
Groupe I.									
74	20.73	0.3898	18'16"	1.134	0.01880	70.35	0.03334	0.810	2.90
73	31.21	0.4890	12 26	2.511	0.01567	70.05	0.03320	0.803	2.87
70	34.24	0.5967	18 43	1.830	0.01743	64.0	0.03380	0.854	2.98
72	35.34	0.5994	18 11	1.944	0.01696	62.0	0.03368	0.829	2.86
69	39.49	0.6330	14 21	2.752	0.01603	58.6	0.03464	0.879	2.98
71	25.86	0.4671	16 16	1.591	0.01806	56.2	0.03438	0.865	2.90
<i>Moyenne</i>									2.91
Groupe II.									
142	30.90	0.5424	15'48,5"	1.955	0.01755	70.5	0.03492	0.896	3.21
135	41.43	0.7220	20 20,5	2.037	0.01743	70.8	0.03500	0.901	3.23
138	32.91	0.6038	19 8	1.720	0.01835	66.6	0.03558	0.936	3.29
141	32.90	0.5820	15 9	2.171	0.01769	66.3	0.03602	0.962	3.39
137	41.58	0.7256	18 19,5	2.269	0.01746	61.6	0.03588	0.954	3.28
139	39.16	0.7112	17 35	2.228	0.01816	55.8	0.03706	1.035	3.46
140	41.05	0.7636	22 8	1.855	0.01860	53.2	0.03666	1.007	3.32
144	42.81	0.7722	19 38	2.180	0.01804	50.8	0.03670	1.010	3.28
143	40.70	0.7642	21 49,5	1.865	0.01878	44.6	0.03706	1.035	3.23
<i>Moyenne</i>									3.30

Comme le démontre la huitième colonne du Tab. 3, la vitesse d'évaporation varie avec la pression (contrairement à ce qui a été accepté par M. de Heen). Elle augmente avec

l'abaissement de pression, mais cette augmentation est en général peu considérable. Ce fait peut être expliqué de la manière suivante : d'une part, la diffusion, à travers la couche calme δ , augmente avec l'abaissement de pression, et il en résulte une augmentation de la vitesse d'évaporation ; tandis que l'accroissement de la diffusion rétrograde, qui résulte également de l'abaissement de pression, aurait pour conséquence une diminution de la vitesse d'évaporation. Les deux effets s'annulent partiellement. Ainsi, on est obligé de donner à l'exposant m de l'éq. (25) une valeur fractionnaire de 0,3.

Les valeurs de $K(P)^m$ (où $m = 0,3$), sont particulièrement constantes (v. dixième colonne du Tab. 3). L'application de *la théorie de diffusion se trouve ainsi justifiée pour le procès de vaporisation sous l'influence d'un courant gazeux*. Nos données expérimentales ne permettent pas d'accepter la loi « limite » de M. de Heen, ni son explication qui suppose que la vitesse de vaporisation dépend *essentiellement* du frottement intérieur du gaz en mouvement (ce frottement, dans les limites considérées, est indépendant de la pression).

VIII

Influence de la température.

L'influence de la température sur la diffusion des gaz et sur la vaporisation calme, comme on l'a dit dans le chap. I du présent travail, est représentée par l'éq. (2)

$$k_t = k_0 \left(\frac{T_0 + t}{T_0} \right)^n \cdot \frac{76}{P},$$

où k_t est le coefficient de diffusion à la température t^0 et k_0 à 0^0 ; n pour la diffusion de la vapeur d'eau dans l'air est égal à 1.774¹. L'équation citée au chap. précédent

$$\lg \frac{c_0}{c_0 - c} = \frac{z \cdot x}{V \cdot \delta} \cdot k_0^m \cdot \left(\frac{T_0 + t}{T_0} \right)^{m \cdot n} \cdot \left(\frac{76}{P} \right)^m \cdot \lg e,$$

doit représenter, selon notre théorie, l'influence de la température sur le procès qui nous intéresse.

La valeur de l'exposant m doit être la même que celle qui a été déduite au chapitre précédent, c'est-à-dire $m = 0,3$.

En utilisant l'éq. (26), on arrive à l'expression

$$K' = \frac{\sqrt{V} \cdot \lg \frac{c_0}{c_0 - c}}{\left(\frac{T_0 + t}{T_0} \right)^{0,3 \times 1,774}} = \frac{K}{\left(\frac{T_0 + t}{T_0} \right)^{0,3 \times 1,774}},$$

qui ne varie plus avec la température. L'inconvénient que présente la dernière équation consiste en ce que le terme K n'est qu'approximativement proportionnel à la racine carrée de la vitesse V du courant gazeux, et pour des vitesses éloignées les unes des autres, leur influence masque pour ainsi dire le rôle de la température. Cette raison a été la cause, qu'outre une série de mesures à vitesses différentes, on a procédé à d'autres mesures dont toutes les conditions expérimentales, excepté la température, ont été maintenues précisément invariables et dont les résultats, par suite, doivent être considérés comme influés seulement par la température.

Le Tab. 4 renferme les données de la première série d'expériences faites à 35^0 , 30^0 , 25^0 et 20^0 . L'appareil utilisé ne permettait pas d'élever la t^0 au-dessus de 35^0 , vu le danger

¹ Winkelmann (v. Chap. I, p. 9).

de diminuer l'exactitude des mesures, à cause de la condensation de la vapeur d'eau en dehors du bain, dans le tube *a'* (Fig. IV) qui reliait le récipient F avec les tubes à absorption G.

TABLEAU 4

N ^o	Volume ¹ total du gaz en litres.	Quantité du liquide vaporisé en gr.	Durée de l'expérience en minutes secondes	Vitesse V du courant gazeux en lit./min.	Concen- tration c de vapeur en gram./lit.	$K = \sqrt{V} \cdot \lg \frac{c_0}{c_0 - c}$
Groupe I (température 35°).						
40	32.44	0.8041	9' 6"	3.566	0.02479	0.817
42	32.44	0.8753	11 54	2.724	0.02701	0.833
41	32.43	0.9074	13 46	2.356	0.02798	0.829
56	32.40	0.9384	15 40	2.136	0.02897	0.848
57	21.61	0.6540	12 38	1.712	0.03024	0.834
43	32.42	1.0055	20 47	1.561	0.03104	0.844
Moyenne						0.834
Groupe II (température 30°).						
52	31.86	0.6218	9' 0"	3.541	0.01952	0.857
54	31.86	0.6584	11 50	2.693	0.02066	0.829
53	31.88	0.7049	15 24	2.070	0.02212	0.832
55	31.85	0.7638	22 26	1.420	0.02397	0.827
Moyenne						0.836
Groupe III (température 25°).						
32,33 } 34,35 }	Voir Groupe II. Tab. 1.				Moyenne	0.832
Groupe IV (température 20°).						
49	41.21	0.4574	12'31"	3.294	0.01110	0.832
51	30.89	0.3700	11 56	2.589	0.01198	0.850
50	30.87	0.3819	14 39	2.107	0.01237	0.818
48	30.87	0.4194	21 29	1.436	0.01358	0.832
Moyenne						0.833

¹ Comme toujours les lectures du gazomètre sont ramenées à la température du thermostat.

Les valeurs moyennes de K, qui devraient augmenter avec la température, ne varient presque pas. La cause de ce fait, comme l'ont démontré les mesures du Tab. 5, résulte des limites un peu étroites de température qui étaient à notre disposition, de sorte que les modifications, assez légères de K avec la température, sont complètement cachées par les variations inévitables de K sous l'influence de tous les autres facteurs expérimentaux.

TABLEAU 5

N ^o	Tempér. t ₀	Volume total du gaz en lit.	Quantité du liquide vaporisé en gr.	Durée de l'expé- rience en minutes secondes	Vitesse V du courant gazeux en lit./ minutes	Concen- tration c de vapeur en gr./lit.	$K = \sqrt{V} \cdot \lg \frac{c_0}{c_0 - c}$	$K' = \frac{K}{\left(\frac{T_0 + t}{T_0}\right)^{mn}}$
145	20°	40.28	0.5278	20'3,5"	2.008	0.01310	0.903	0.870
146	30°	41.59	0.9555	19 37	2.419	0.02298	0.915	0.866
147	25°	40.88	0.6967	18'32,5"	2.206	0.01704	0.892	0.851
148	35°	42.20	1.2929	20 49	2.028	0.03064	0.935	0.877
149	20°	40.44	0.5377	21'8"	1.914	0.01329	0.912	0.878
150	30°	41.74	0.9816	20 56	1.994	0.02353	0.937	0.886
151	25°	30.78	0.5436	15'44"	1.956	0.01766	0.909	0.868
152	35°	31.80	0.9840	16 22,5	1.942	0.03094	0.936	0.877

Les mesures du Tab. 5 présentent plus de précision expérimentale, et ont été exécutées de la manière suivante. Le même remplissage du récipient F (Fig. IV) servait chaque fois pour deux mesures de températures différentes, exécutées l'une après l'autre, sans modifier, tant que possible, la vitesse du courant gazeux et le volume total de gaz qui traversait l'appareil. De cette manière, l'influence de l'abaissement du niveau du liquide, ainsi que celle de la vitesse du courant gazeux sur le terme K, étaient éliminées et ses variations ne peuvent être attribuées qu'à la température. Il ne sera peut-être pas inutile de remarquer que les deux mesures

exécutées l'une après l'autre, comme on l'a dit tout à l'heure, peuvent seules servir à l'évaluation quantitative des rapports en question. Le Tab. 5 renferme quatre groupes d'expériences, dont chacun présente des variations du terme K prévues par la théorie. La dernière colonne du tableau ci-dessus

renferme les valeurs numériques de $K' = \frac{K}{\left(\frac{T_0 + t}{T_0}\right)^{0,3 \times 1,774}}$

qui ne varient entre elles que d'environ 1 % et dans des directions différentes. Ces variations sont déjà à la limite des fautes expérimentales minimales.

Le terme K augmente toujours dans le même sens que la température, ce qui prouve que *le procès en question se base sur la diffusion*.

M. de Heen ayant cependant envisagé ce procès d'une manière différente, il nous est indispensable de comparer nos résultats avec le principe énoncé par cet auteur. Selon lui, « pour des vitesses égales du courant gazeux, la quantité du

TABLEAU 6

N ^o de l'expérience du Tab. 5 dont on a calculé la valeur c pour 2 lit. par min.	Tempér. t ^o	Concentration c calculée pour une vitesse de 2 lit./min. en gr. par lit.	Concentration c ₀ ¹ de vapeur saturée en gr. par lit.	$\frac{c_0}{s} = \frac{c_0}{2 \times c}$
(145)	20°	0.01310	0.01702	0.647
(146)	30°	0.02328	0.03005	0.645
(147)	25°	0.01743	0.02275	0.653
(148)	35°	0.03073	0.03931	0.640
(149)	20°	0.01316	0.01702	0.646
(150)	30°	0.02352	0.03005	0.639
(151)	25°	0.01757	0.02275	0.647
(152)	35°	0.03075	0.03931	0.639

¹ Tables de Landolt.

liquide vaporisé est directement proportionnelle à la tension de vapeur. »

Le Tab. 6 démontre que, contrairement à ce principe, le quotient de la tension de vapeur c_o et de la quantité de liquide s , vaporisé par minute, diminue avec l'augmentation de la température, (p. ex. $c_o : s = 0,647$ pour 20° et $= 0,645$ pour 30° ; $= 0,653$ pour 25° et $0,640$ pour 35°), c'est-à-dire que s augmente plus rapidement que c_o — conséquence de la diffusion, prévue par l'éq. (25).

IX

Vaporisation dans une atmosphère d'hydrogène.

Selon Winkelmann¹ la vaporisation calme d'un liquide quelconque dans une atmosphère d'hydrogène a lieu avec une vitesse bien plus considérable que dans l'air ou CO_2 , p. ex. La diffusion de la vapeur d'eau est environ trois fois plus grande dans l'hydrogène que dans l'air. Comme on l'a déjà remarqué au sujet de l'influence de la pression ambiante et de la température, dans une atmosphère mobile, les facteurs de cet ordre — parmi lesquels l'aptitude vaporisatrice des gaz différents trouve aussi sa place — sont limités dans leur influence par le fait qu'en augmentant la diffusion directe, ils augmentent aussi la diffusion rétrograde. De cette manière, quoique les coefficients de diffusion soient bien différents pour l'hydrogène et pour l'air, l'aptitude vaporisatrice de ces deux gaz, dans une atmosphère mobile, est ca-

¹ Wied. Ann. 36. 93. 1889.

ractérisée par des différences bien moins prononcées, mais cependant suffisantes pour reconnaître, dans le procès, le rôle de la diffusion.

Pour procéder à des mesures dans une atmosphère de H_2 on avait relié le gazomètre A (Fig. IV) avec un gazomètre-récipient, d'environ cent litres, rempli d'hydrogène. Comme le gazomètre A devait être maintenu à la pression atmosphérique et qu'en tous cas, il ne pouvait se trouver sous une pression plus forte que de quelques centimètres d'eau, il a fallu placer sur le tube reliant les deux gazomètres un manomètre à eau et régler continuellement l'écoulement de l'hydrogène, de manière à éviter des changements plus considérables de pression. Expérimentalement, cela constituait une difficulté, occasionnant des résultats de mesures plus grossiers que dans les autres cas.

TABLEAU 7

No	Volume total du gaz en litres.	Quantité de liquide vaporisé en grammes	Durée de l'expérience en minutes-secondes	Vitesse V du courant gazeux en lit./minutes	Concentration c de vapeur en gram./lit.	$K = \sqrt{V \cdot \lg \frac{c_0}{c_0 - c}}$
66	31.23	0.5034	8'36"	3.632	0.01612	1.021
67	31.20	0.5316	10 22	3.009	0.01704	1.042
63	31.18	0.5141	11 20	2.751	0.01649	0.929
58	20.84	0.3708	8 21	2.497	0.01778	1.043
59	31.21	0.5581	14 40	2.128	0.01788	0.977
64	31.21	0.5803	17 42	1.764	0.01859	0.980
62	31 19	0.6099	20 51	1.496	0.01955	1.042
Moyenne						1.01

Comme la moyenne K des expériences N 32-35 (Tab. 1, groupe II)¹ est 0,832 et que théoriquement le terme K [voir éq. (25) et (26)] doit varier dans la même direction que le coef-

¹ Ces mesures ont été faites exactement dans les mêmes conditions que celles du Tab. 7, mais dans l'air.

ficient de diffusion, il est évident que les données du Tab. 7 s'accordent avec la théorie de diffusion. Ces données permettent de calculer l'exposant m de l'éq. (25). Des équations (25) et (26) on obtient

$$m = \frac{\lg K_A - \lg K_H}{\lg k_A - \lg k_H},$$

(où K_A est le terme K des mesures avec l'air, K_H — de celles avec l'hydrogène ; k_A — coeff. de diff. pour « vapeur d'eau — air », k_H — coeff. de diff. pour « vapeur d'eau — hydrogène »). Par substitution des valeurs numériques, soit :

$$K_A = 0.832 \text{ (Tab. 1 — gr. II).}$$

$$K_H = 1.01 \text{ (Tab. 7).}$$

$$k_A = 0.2162 \times \left(\frac{273 + 25}{273} \right)^{1.774} \times \frac{76}{70}^4$$

$$k_H = 0.7516 \times \left(\frac{273 + 25}{273} \right)^{1.712} \cdot \frac{76}{70}.$$

on obtient

$$m = 0.16.$$

Ainsi l'influence de la diffusion rétrograde reste, en cas de changement du gaz ambiant, dans les mêmes limites que pour des pressions et des températures différentes.

La différence, entre la valeur de m qu'on a citée tout à l'heure, et celle qui a été déduite précédemment (chap. VII) des mesures avec le système « air-vapeur d'eau », peut être attribuée à la différence considérable du frottement intérieur de l'hydrogène et de l'air. Celui de l'hydrogène étant plus faible que celui de l'air, il en devrait résulter, pour la vaporisation mobile, un abaissement de diffusion, ou bien un abaissement du terme m de notre équation.

⁴ Voir chap. I, p. 9.

Les données du Tab. 7, concernant l'influence de l'aptitude vaporisatrice du gaz ambiant, sont toutes contraires à celles de M. de Heen. Il a trouvé que l'aptitude vaporisatrice des gaz change dans le même sens que leur frottement intérieur, c'est-à-dire que l'eau devrait s'évaporer plus lentement dans une atmosphère d'hydrogène que dans l'air, puisque le frottement intérieur de l'hydrogène est inférieur à celui de l'air. Mais nos conditions expérimentales étant différentes de celles de M. de Heen, le désaccord de nos résultats et des siens reste difficile à expliquer. D'autre part, nos mesures confirment la théorie du procès basée sur la diffusion.

X

Agitation du liquide.

Toutes les mesures citées précédemment indiquent incontestablement que le procès de vaporisation mobile doit être envisagé comme procès de diffusion. Il en résulte que le même caractère doit s'y manifester, si le procès est modifié par l'agitation du liquide ou par celle du gaz. Le premier cas, c'est-à-dire l'agitation du liquide, doit amener une diminution de l'épaisseur de la mince couche gazeuse δ . Comme la vapeur du liquide diffuse à travers cette couche pour atteindre le courant gazeux, il est évident que la vitesse de vaporisation est d'autant plus grande, que l'épaisseur de δ est plus petite. En cas d'agitation du liquide, la vaporisation se produira plus rapidement que lorsque le liquide est immobile, et elle augmentera de même avec l'accroissement de la vitesse d'agitation du liquide. D'un autre côté l'agitation du

liquide ne doit pas avoir d'influence appréciable sur les procès qui se produisent en-dessus de la couche immobile δ , dans le courant gazeux lui-même. Il en résulte que l'ensemble du procès peut être représenté par la même équation (25). Le terme K de l'éq. (26) reste invariable pour des vitesses différentes du courant gazeux. Cependant sa valeur est différente de celle qu'on obtient dans les cas précédents, et elle varie avec la vitesse de l'agitation du liquide.

L'exécution des mesures concernant le cas considéré était

TABLEAU 8

No	Nombre de tours de l'agitateur par minute	Volume total du gaz en litres	Quantité du liquide vaporisé en gram.	Durée de l'expérience en min. sec.	Vitesse V du courant gazeux en lit./min.	Concentration c de vapeur en gram./lit.	$K = \sqrt{V} \cdot \lg \frac{c_0}{c_0 - c}$
Groupe I.							
27	120	31.05	0.4953	9'22"	3.315	0.01595	0.95
25	118	31.44	0.5546	13 8	2.371	0.01781	1.01
24	122	31.07	0.5773	17 9	1.811	0.01858	0.99
26	120	19.58	0.3790	13 19	1.448	0.01935	0.98
	120			Moyenne			0.98
Groupe II.							
18	120	44.50	0.7082	14'14,5"	2.914	0.01706	1.03
17	122	31.39	0.5645	11 52	2.645	0.01799	1.10
15	135	31.28	0.5851	14 44	2.123	0.01871	1.09
14	118	31.56	0.6064	18 37	1.696	0.01922	1.05
19	133	20.74	0.4082	18 12	1.140	0.01968	0.93
16	133	20.84	0.4131	19 2	1.095	0.01982	0.93
	126			Moyenne			1.02
Groupe III.							
23	257	31.09	0.5666	40' 9"	3.063	0.01823	1.23
21	240	31.16	0.5888	12 25	2.509	0.01890	1.22
20	248	31.10	0.6197	18 19	1.697	0.01994	1.18
22	248	20.70	0.4243	19 48	1.046	0.02049	1.03
	248			Moyenne			1.16

prévu pendant la construction des appareils, de sorte que ces derniers n'ont subi aucun changement. Le récipient F (Fig. IV) était muni, comme on l'a dit plus haut, d'un agitateur en verre avec quatre ailes qui formaient un angle de 45° avec la surface du liquide, et leur rayon ne différait que de 2-3 mm. du rayon du récipient F. L'agitateur était rapproché autant que possible de la surface du liquide. Il était mis en mouvement par un petit moteur électrique et relié avec un comp-
 teur de tours.

Les régularités mentionnées tout à l'heure se trouvent illustrées par les données expérimentales des deux tableaux suivants. Le premier (Tab. 8) renferme une série d'expériences exécutées avec le récipient F (Fig. IV) qui a servi pour les mesures NN 4-12, citées dans le groupe I du Tab. 1.

Le second (Tab. 9) — avec l'appareil utilisé pour toutes les autres mesures. La température des expériences était de 25° et la distance entre le bouchon et le niveau du liquide —

TABLEAU 9

N°	Nombre de tours de l'agita- teur par minute	Volume total du gaz en litres	Quantité de liquide vaporisé en gram.	Durée de l'expé- rience en min. sec.	Vitesse V du courant gazeux en lit/min.	Concen- tration c de vapeur en gram./lit.	$K = \sqrt{V} \lg \frac{c_0}{c_0 - c}$
Groupe I.							
76	144	31.20	0.5246	10' 3"	3.105	0.01682	1.03
75	144	31.15	0.5771	15 17	2.038	0.01853	1.04
77	144	20.72	0.4176	22 5	0.914	0.02016	0.91
	144	.	.	Moyenne	.	.	0.99
Groupe II.							
78	288	31.09	0.5590	10' 4"	3.088	0.01799	1.19
79	288	31.13	0.5952	15 34	1.999	0.01913	1.13
80	288	20.72	0.4259	18 57	1.154	0.02055	1.09
	288	.	.	Moyenne	.	.	1.14

1,4 cm. Ainsi au Tab. 8 correspond le groupe I du Tab. 1, au Tab. 9 le groupe II du Tab. 1, au point de vue de toutes les conditions expérimentales, mais *sans agitation du liquide*.

Les deux tableaux démontrent, d'accord avec les explications du commencement de ce chapitre, que *la vitesse de vaporisation resp. le terme K augmentent avec l'accroissement de la vitesse d'agitation*. On constate la même chose en comparant les valeurs de K pour les expériences sans agitation du liquide avec les valeurs présentes.

Le tableau suivant représente les variations du terme K pour les expériences sans agitation du liquide et avec agitation de vitesses différentes.

TABLEAU 10

Indication des tableaux d'où ont été extraites les valeurs de K citées	Tab. 1 Groupe I	Moyenne des grou- pes I et II, Tab. 8	Tab. 8 Groupe III	Tab. 1 Groupe II	Tab. 9 Groupe I	Tab. 9 Groupe II
$K = \sqrt{V} \cdot l g \frac{c_0}{c_0 - c}$	0.84	1.00	1.16	0.83	0.99	1.14
Nombre de tours de l'agitateur par minute	0	123	248	0	144	288

Il est évident que l'accroissement du terme K présente une régularité bien prononcée, de sorte qu'on peut considérer *K* comme *fonction linéaire de la vitesse d'agitation du liquide*.

En appelant K_0 la valeur de K qui correspond aux expériences où le liquide n'est pas agité, et K_n — pour une agitation de n tours par minute, on obtient une équation simple qui met en rapport K_0 , K_n et n :

$$K_n = A \cdot n + K_0;$$

A est une constante qui ne dépend plus de la vitesse d'agitation.

L'accroissement régulier du terme K présente une analogie avec l'accroissement de la vitesse de réaction dans un système « corps solide et liquide », lorsque le corps solide conserve au cours de la réaction sa surface plane et polie (p. ex. la réaction entre le marbre et l'acide chlorhydrique). Là, la vitesse de réaction est aussi une fonction linéaire de la vitesse d'agitation.

XI

Vaporisation des solutions.

Les expériences avec l'agitation du liquide qui était de l'eau distillée, ont donné l'idée d'en faire de pareilles, mais avec différentes solutions de sels.

En vue de l'équation (25) on ne pouvait attendre des complications particulières du procès. Si l'éq. :

$$(25) \quad \lg \frac{c_0}{c_0 - c} = \frac{z \cdot x}{V \cdot \delta} (k)^m \cdot lge$$

(a)

représente l'évaporation de l'eau pure, pour une solution saline elle se transforme en

$$(b) \quad \lg \frac{c'_0}{c'_0 - c'} = \frac{z \cdot x}{V \cdot \delta} (k)^m \cdot lge ,$$

où c'_0 est la concentration de vapeur saturée de la solution, et c' la concentration particulière correspondant à des vitesses déterminées du courant gazeux et d'agitation. Les parties droites des deux équations (a) et (b) sont identiques, si

les termes (V) et δ sont les mêmes. Comme δ dépend de la vitesse du courant gazeux et de celle de l'agitation du liquide (toutes choses égales d'ailleurs), pour des vitesses égales du courant gazeux et d'agitation du liquide on a :

$$\lg \frac{c_0}{c_0 - c} = \lg \frac{c'_0}{c'_0 - c'},$$

ou plus simplement :

$$\frac{c_0}{c'_0} = \frac{c}{c'}.$$

Cette conséquence de l'éq. (25) peut être exprimée de la manière suivante : le quotient des concentrations de la vapeur d'eau (c) et de la solution (c') au cours de la vaporisation sous l'influence d'un courant gazeux, vaporisation déterminée à l'égard des vitesses du courant et de l'agitation, est le même que celui des concentrations de vapeur saturée $\left(\frac{c_0}{c'_0}\right)$.

Le quotient $\frac{c_0}{c'_0}$ peut être remplacé par $p_{H_2O} : p_{sol.}$ où p_{H_2O} , est la tension de vapeur d'eau et $p_{sol.}$ — celle de la solution.

Or, selon la loi de Babo, le quotient $p_{H_2O} : p_{sol.}$ est indépendant de la température. Ainsi Dieterici et Tamman¹ ont trouvé les mêmes valeurs de $p_{H_2O} : p_{sol.}$ pour 100° et 0°. Il est évident qu'à la température de 25°, qui est la température des mesures citées dans le Tab. 11, le quotient $\frac{c}{c'}$ doit être exprimé par un nombre égal à la valeur $p_{H_2O} : p_{sol.}$ trouvée par les auteurs cités, puisque

$$\frac{c}{c'} = \frac{c_0}{c'_0} = \frac{p_{H_2O}}{p_{sol.}}.$$

La concentration de vapeur d'eau distillée (c) doit être prise pour des vitesses du courant gazeux et de l'agitation, égales

¹ Wied. Ann. 42. 513. 1891.

aux vitesses des mesures dont on détermine la concentration c' . Pour cette raison, les valeurs c du Tab. 11 (colonne 8) sont calculées au moyen de l'équation (26),

$$K = \sqrt{V} \cdot \lg \frac{c_0}{c_0 - c},$$

des données expérimentales du Tab. 9. qui renferme des mesures, opérées dans les mêmes conditions que les mesures du Tab. 11.

La dernière colonne du Tab. 11 renferme les valeurs de $p_{H_2O} : p_{sol.}$ qui ont été extraites du travail cité de Dieterici, ou qui ont été calculées en partant des tables des tensions de vapeur des solutions en question. Outre les solutions des chlorures de sodium et de calcium de différentes concentrations, on a utilisé encore une solution de glycérine, comme exemple d'un cristalloïde non ionisé, et une solution d'albumine, comme colloïde pour lequel le quotient $\frac{p_{H_2O}}{p_{sol.}}$, ainsi que $\frac{c}{c'}$, doivent être égaux à 1, puisqu'il n'y a pas d'abaissement de tension de vapeur. La solution d'albumine a été préparée par dissolution d'un blanc d'œuf battu dans l'eau. La concentration d'albumine a été déterminée par évaporation complète du dissolvant dans un échantillon de la solution.

Le tableau 11 confirme suffisamment le principe que *le quotient des concentrations de vapeur, au cours d'une évaporation dans une atmosphère mobile déterminée, pour l'eau et une solution, est égal au quotient des tensions des mêmes liquides.*

Le principe énoncé confirme encore une fois, indirectement, l'utilité de l'éq. (25) pour représenter l'évaporation sous l'influence d'un courant gazeux. Il en résulte aussi que le caractère essentiel du procès est particulièrement abordable, si on l'envisage comme procès de diffusion.

Il ne sera peut-être pas inutile de remarquer que l'évapo-

TABLEAU 11

N ^o	Nombre de tours de l'agitateur par minute	Volume total du gaz en litres	Quantité du liquide vaporisé en gram.	Durée de l'expérience en min. sec.	Vitesse V du courant gazeux en lit./min.	Concentration c' de vapeur (pour la solution)	Concentration c de vapeur pour H ₂ O (calculée du Tableau 9)	$\frac{c}{c'}$	p H ₂ O	
									p sol. (Dieterici)	
Solution de NaCl 2.96 N/1.										
82	144	31.14	0.4552	9'19,5"	3.339	0.01462	0.01627	1.11		
81	144	31.16	0.5120	15'26,5"	2.048	0.01644	0.01823	1.11		
84	277	31.10	0.4931	10'11"	3.054	0.01586	0.01766	1.11		
83	277	31.11	0.5274	15'35"	1.996	0.01695	0.01919	1.13		
Moyenne								1.11	1.12	
Solution de NaCl 5.12 N/1.										
85	144	31.15	0.4083	10'27"	2.981	0.01311	0.01673	1.28		
86	144	31.15	0.4385	15'10,5"	2.052	0.01408	0.01817	1.29		
Moyenne								1.28	1.24	
Solution de CaCl ₂ 3.07 N/1.										
89	144	31.07	0.4734	10'36"	2.931	0.01524	0.01680	1.10		
90	142	31.03	0.5186	16'45"	1.853	0.01670	0.01854	1.11		
Moyenne								1.10	1.11	
Solution de CaCl ₂ 5.98 N/1.										
88	144	31.11	0.3614	10'15"	3.035	0.01161	0.01665	1.43		
87	144	31.14	0.3965	15'22,5"	2.025	0.01274	0.01821	1.43		
Moyenne								1.43	1.41	
Solution de CaCl ₂ 8.33 N/1.										
92	144	41.40	0.3342	12'59"	3.189	0.00807	0.01645	2.04		
93	144	41.38	0.3495	14'50"	2.789	0.00845	0.01699	2.01		
91	144	31.07	0.2885	16'18,5"	1.905	0.00929	0.01844	1.99		
Moyenne								2.01	1.96	
Solution de glycérine 45.29 %.										
95	144	30.97	0.4404	10'58,5"	2.822	0.01422	0.01693	1.19		
94	144	30.93	0.4782	15'51,5"	1.951	0.01546	0.01834	1.19		
Moyenne								1.19	1.20	
Solution d'albumine 24.11 %.										
97	144	30.96	0.5446	10'54"	2.341	0.01759	0.01691	0.96		
96	144	30.97	0.5882	15'40"	1.977	0.01899	0.01830	0.96		
Moyenne								0.96	1.00	

ration des solutions, dans des conditions ressemblant à celles du présent travail, peut bien servir à déterminer la tension de vapeur de ces solutions avec une approximation, suffisante pour bien des buts pratiques.

XII

Agitation du gaz.

Si le courant gazeux qui traverse le récipient F (Fig. IV) est agité de telle manière qu'il n'y a plus de différence de concentration dans la direction des x (direc. du courant gazeux), la diffusion rétrograde est éliminée, et l'ensemble du procès consiste seulement dans la diffusion à travers la couche δ . Par suite ce procès peut être représenté par une équation plus simple que l'éq. (25).

Théorie.

Comme point de départ, on choisira seulement le principe de Dalton. La diffusion à travers la couche δ est exprimée d'une manière analogue à l'éq. (13) (Chap. II. B.) :

$$dv_{\uparrow} = \frac{k \cdot z}{P \cdot \delta} (p_0 - p) dx$$

A cause de l'agitation du gaz, la pression partielle de la vapeur p est indépendante des x (v. Fig. III) et reste cons-

tante pour chaque expérience ; par conséquent on peut intégrer l'éq. précédente entre les limites :

$$\begin{aligned}x &= 0 \text{ et } p = 0 \\x &= x \text{ et } p = p\end{aligned}$$

Ainsi on obtient :

$$(27) \quad v_{\uparrow} = \frac{k \cdot z \cdot x}{P \cdot \delta} (p_0 - p)$$

Cette équation exprime le volume de vapeur qui traverse dans l'unité de temps toute la surface z , x de la couche δ . Selon la loi de Boyle-Mariotte le volume de vapeur $v_{\uparrow}$ sous pression P est égal à :

$$(28) \quad v_{\uparrow} = \frac{V \cdot p}{P} ;$$

V est le volume de gaz qui traverse le récipient dans l'unité de temps (vitesse du courant gazeux). Les éq. (27) et (28) donnent :

$$(29) \quad \frac{p_0 - p}{p} = \frac{V \cdot \delta}{k \cdot z \cdot x}$$

La diffusion rétrograde étant éliminée par l'effet de l'agitation du gaz, l'exposant du coefficient de diffusion k ne subira aucune modification.

Il est évident que l'éq. (29) correspond plutôt à un cas idéal de vaporisation mobile. Si l'agitation du gaz était parfaite et ne laissait aucune place à des différences de concentration de la vapeur dans la direction du courant gazeux, la diffusion à travers la couche δ se produirait uniformément dans toute la longueur de cette couche. Dans la pratique on ne réalise pas complètement ce cas idéal par l'agitation du gaz, et l'équation (29) ne peut être qu'approximativement appliquée aux expériences citées dans la suite.

De même que dans les calculs précédents, où le quotient $\frac{p_0}{p_0 - p}$ a été remplacé par $\frac{c_0}{c_0 - c}$ on a transformé l'éq. (29) en :

$$(30) \quad \frac{c_0 - c}{c} = \frac{V \cdot \delta}{k \cdot z \cdot x}$$

pour pouvoir utiliser dans les calculs les données expérimentales de concentration en grammes par litre (c).

Toutes les mesures ont été faites avec 150 cc. d'eau (dans le récipient F Fig. IV) et la distance du niveau du liquide au bouchon était de 2,7 cm. L'agitateur soigneusement desséché, avant chaque série d'expériences, était placé à distances égales du liquide et du bouchon. A part cela les expériences ne différaient pas des précédentes. Toutes les mesures ont été faites à la température de 25°, excepté celles dont la température est indiquée.

Vitesse du courant gazeux.

L'équation (30) renferme le terme δ (épaisseur de la couche immobile) qui doit être, comme dans les expériences précédentes, inversement proportionnel à la racine carrée de la vitesse du courant gazeux. En substituant

$$\delta = \frac{\lambda}{\sqrt{V}},$$

on transforme l'éq. (30) en :

$$(31) \quad \frac{c_0 - c}{c} \cdot \frac{1}{\sqrt{V}} = \frac{\lambda}{k \cdot z \cdot x} = K''.$$

K'' ne dépend plus de la vitesse du courant gazeux, et correspond à la constante K de l'éq. (26), déduite pour les cas de vaporisation examinés précédemment.

Cette conséquence se trouve confirmée par les mesures du Tab. 12.

TABLEAU 12

N°	Nombre de tours de l'agitateur par minute	Volume total du gaz en litres	Quantité du liquide vaporisé en grammes	Durée de l'expérience en minutes-secondes	Vitesse V du courant gazeux en lit./-minutes	Concentration c de vapeur en gram./lit.	$K = \sqrt{V} \cdot \lg \frac{c_0}{c_0 - c}$	$K'' = \frac{c_0 - c}{c \cdot \sqrt{V}}$
108	313	41.21	0.5223	13'14,8"	3.111	0.01268	0.624	0.450
110	327	41.20	0.5366	15 43,5	2.620	0.01302	0.597	0.462
106	360	31.34	0.4240	13 47	2.274	0.01353	0.592	0.452
107	360	30.84	0.4102	13 38	2.262	0.01330	0.574	0.472
409	340	41.17	0.5527	18 39	2.208	0.01343	0.575	0.467
411	340	30.87	0.4630	27 2,8	1.141	0.01500	0.500	0.484
340				Moyenne				0.465

Le terme K'' subit des variations irrégulières et s'éloigne au plus de 3,8 % de la moyenne, ce qui permet de le considérer comme *indépendant de la vitesse du courant gazeux*.

Pour les mêmes expériences, à l'aide de l'éq. (26) on obtient des valeurs du terme $K = \sqrt{V} \cdot \lg \frac{c_0}{c_0 - c}$ (colonne 8^{me}, Tab. 12) qui diminuent sensiblement avec le décroissement de la vitesse du courant gazeux. Les valeurs limites diffèrent de 20 %, ce qui est une bonne preuve que les équations (25) et (26) ne représentent plus le procès dont il s'agit en ce moment.

Vitesse d'agitation du gaz en mouvement.

Le Tab. 13 démontre que la concentration de vapeur diminue lorsque la vitesse d'agitation du gaz augmente, contrairement à ce qu'on attendrait et contrairement à l'influence de l'agitation dans les réactions entre phases liquide et solide. Ce fait n'est pas en désaccord avec la théorie cinétique des

gaz. L'agitation détruit, pour le cas en question, toute différence de concentration de vapeur dans l'espace agité ; elle dévie les molécules en mouvement et leur fournit une accélération horizontale qui présente une résistance au mouvement vertical des molécules, diffusant vers l'espace agité. Peut-être que, tout simplement, les ailes de l'agitateur en mouvement empêchent les molécules de pénétrer dans l'espace du gaz en mouvement progressif, et cet empêchement est d'autant plus prononcé que la vitesse de l'agitation est plus grande.

TABLEAU 13

N°	Nombre de tours de l'agitateur par minute	Volume total du gaz en litres	Quantité du liquide vaporisé en grammes	Durée de l'expérience en minutes-secondes	Vitesse V du courant gazeux en lit./-minutes	Concentration c de vapeur en gram./lit.	$K'' = \frac{c_0 - c}{c \cdot \sqrt{V}}$
Groupe I.							
116	680	41.25	0.4798	11'55,5"	3.459	0.01463	0.514
120	710	41.47	0.5518	20 2	2.008	0.01344	0.492
	695	.	.	Moyenne	.	.	0.503
Groupe II.							
115	330	41.25	0.5039	10'57"	3.767	0.01222	0.444
114	330	41.25	0.5186	11 54	3.466	0.01257	0.435
119	340	41.49	0.5588	20 31	2.007	0.01357	0.477
122	323	30.87	0.4729	26 47,5	4.152	0.01532	0.452
	334	.	.	Moyenne	.	.	0.452
Groupe III.							
117	170	41.47	0.5129	11'25"	3.607	0.01246	0.435
118	160	41.27	0.5696	20 10,5	2.046	0.01380	0.453
125	150	30.96	0.4860	29 53	4.036	0.01570	0.441
	160	.	.	Moyenne	.	.	0.443
123	47	31.01	0.4934	26' 7"	4.188	0.01591	0.395

Le terme K'' décroît sensiblement dans la même direction que la vitesse de l'agitation du gaz, tandis qu'il devrait augmenter, si l'agitation du gaz accélérât la vaporisation. Le rôle de l'agitation peut être représenté d'une manière plus claire par les chiffres de concentration de vapeur. Ceux-ci sont calculés, pour une vitesse de 2 litres par min. du courant gazeux, au moyen des valeurs moyennes de K'' qui correspondent à des vitesses d'agitation différentes. Ainsi la concentration de vapeur augmente en même temps que la vitesse d'agitation diminue, et elle atteint sa valeur maximale lorsque le gaz n'est plus agité :

Vitesse du courant gazeux : 2 litres par minute.					
Vitesse d'agitation en tours par minute	695	331	160	47	0
Concentration c calculée des données du Tab. 13	0.01329 gr.	0.01388 gr.	0.01399 gr.	0.01460 gr.	0.01603 ¹ gr.

Ces faits permettent de conclure que l'agitation du gaz dans la direction parallèle au niveau du liquide n'accélère pas la vaporisation ; au contraire, *l'évaporation est d'autant plus lente que la vitesse d'agitation du gaz est elle-même plus grande.*

Température.

L'influence de la température sur la vaporisation mobile avec agitation du gaz doit être beaucoup plus considérable, que si le gaz n'était pas agité. Sans agitation du gaz, un abaissement du rôle de la diffusion avait lieu par suite de la

¹ Cette valeur est calculée de la moyenne du groupe III, Tab. 1, dont les conditions nécessaires correspondent au Tab. 13.

diffusion rétrograde. Ici cette dernière est éliminée par l'agitation, et l'exposant m qui accompagnait le coefficient de diffusion k dans l'éq. (25), est égal à 1.

TABLEAU 14

N°	Nombre de tours de l'agitateur par minute	Volume total du gaz en litres	Quantité du liquide vaporisé en grammes	Durée de l'expérience en minutes-secondes	Vitesse V du courant gazeux en lit./-minutes	Concentration c de vapeur en gram./lit.	$K'' = \frac{c_0 - c}{c \cdot \sqrt{V}}$
Groupe I. Température 35°.							
129	305	31.90	0.7466	41'43,5"	2.843	0.02247	0.445
130	300	31.88	0.7586	44 30,5	2.198	0.02380	0.440
131	300	31.93	0.7973	22 22	1.428	0.02497	0.481
301		.	.	.	Moyenne	.	0.455
Température 25°, voir Tab. 12.							
340		.	.	.	Moyenne	.	0.465
Groupe II. Température 15°.							
132	280	40.01	0.2783	43'50"	2.892	0.00696	0.477
133	280	40.50	0.3005	22 35	1.793	0.00742	0.521
134	280	29.95	0.2515	28 50	1.034	0.00810	0.493
280		.	.	.	Moyenne	.	0.497

Pour représenter les modifications que subit, par l'effet de la température, le cas d'évaporation considéré, il suffit de substituer l'éq. (2) :

$$k_t = k_0 \left(\frac{T_0 + t}{T_0} \right)^{1,774} \frac{76}{P}$$

dans l'éq. (30). Ceci donne :

$$\frac{c_0 - c}{c} = \frac{V \cdot \delta}{z \cdot x} \cdot \frac{1}{k_0 \cdot \left(\frac{T_0 + t}{T_0} \right)^{1,774} \cdot \frac{76}{P}}.$$

En utilisant encore l'éq. (31), on obtient :

$$(32) \quad K'' \cdot \left(\frac{T_0 + t}{T_0} \right)^{1.774} = \frac{\lambda}{z. x. k_0 \frac{76}{P}} = K''_{\text{tem.}}$$

Le terme $K''_{\text{tem.}}$ ne dépend plus de la température, ni de la vitesse du courant gazeux et pour une vitesse déterminée de l'agitation du gaz, il doit garder une valeur constante.

Les mesures opérées sont représentées dans le Tab. 14.

En substituant les valeurs moyennes de K'' du Tab. 14 dans l'équation (32), on obtient pour les trois températures étudiées les valeurs suivantes de $K''_{\text{tem.}}$

TABLEAU 15

Tempér. t_0	$K''_{\text{tem.}} = K'' \cdot \left(\frac{T}{T_0} \right)^{1.774}$	$c_0 : s$ pour 2 lit./min.
35°	0.564	0.821
25°	0.543	0.829
15°	0.547	0.851

La dernière colonne du Tab. 15 renferme les valeurs du quotient $c_0 : s$ (c_0 -tension de vapeur en gram./lit., s -vitesse de vaporisation pour une vitesse du courant gazeux de 2 lit./min., calculée en partant des valeurs moyennes de K'' du Tab. 14). Ce quotient devrait rester invariable, si la vitesse de vaporisation était proportionnelle à la tension de vapeur. Comme en réalité ce quotient diminue avec l'augmentation de la température, il est évident que la vitesse de vaporisation croît plus rapidement que la tension de vapeur. Cet accroissement est plus considérable que dans les expériences sans agitation du gaz, à cause de l'élimination de la diffusion rétrograde.

Les valeurs de $K''_{\text{tem.}}$ du Tab. 15 sont suffisamment cons-

tantes pour affirmer que le procès considéré se base sur la diffusion.

Les faits présentés dans ce chapitre confirment en général les dernières équations déduites des lois de la diffusion. Dans le cas particulier de vaporisation avec agitation du gaz, ils permettent de considérer la diffusion comme agent de premier ordre. Il en est de même dans tous les autres cas considérés dans les chapitres précédents.

Absorption d'un courant d'anhydride carbonique par la potasse caustique.

I

Le même appareil dont il a été fait usage pour l'étude de l'évaporation sous l'influence d'un courant gazeux, peut servir, avec certaines modifications, pour l'étude du procès d'absorption d'un courant gazeux quelconque. On a cherché à réaliser les mêmes conditions expérimentales que pour l'évaporation. Ainsi un courant d'air mélangé avec de l'anhydride carbonique traversait le récipient F (Fig. IV). rempli d'une solution de potasse caustique. L'anhydride carbonique, contenu dans le courant d'air, était absorbé en partie, en passant au dessus de la solution de KOH, et il en résultait un abaissement de sa pression partielle. Le procès représente juste le contraire de ce qui se passait avec la vapeur d'eau. Cette dernière quittait le liquide, diffusait à travers la mince couche immobile, et saturait partiellement le courant gazeux. Ici l'anhydride carbonique du courant gazeux devait diffuser jusqu'à la surface du liquide, qui l'absorbait, et la concentration de CO_2 diminuait.

II

Modification des appareils.

Un courant faible d'anhydride carbonique, qui se dégageait d'un « Kipp », se mélangeait avec le courant d'air, qui arrivait du gazomètre A (Fig. IV), dans un grand ballon F (Fig. V) d'une dizaine de litres. Le ballon F (Fig. V) était relié par le tube P (Fig. V) avec le tube en cuivre D (Fig. IV).

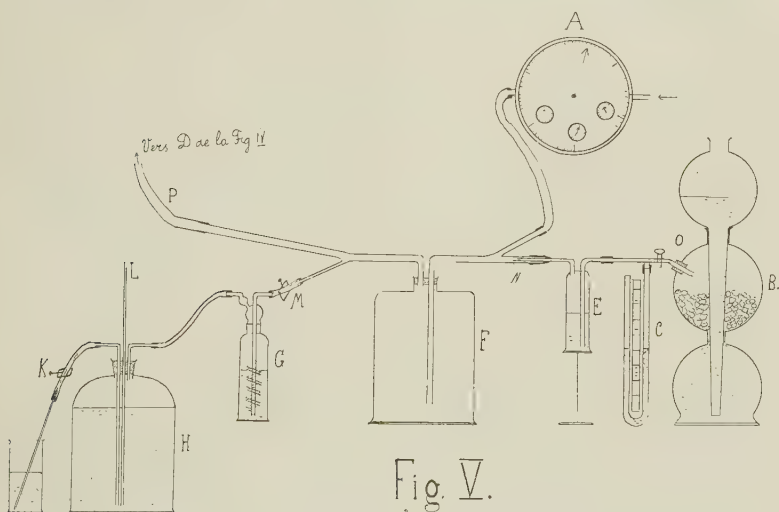


Fig. V.

Le tube N (Fig. V), qui amenait le CO_2 dans le ballon F, était terminé par une ouverture très fine, de telle sorte que le CO_2 ne pouvait quitter le « Kipp » (B) que sous pression de 10 à 30 cm. d'eau. La pression était mesurée au moyen d'un manomètre à eau C (Fig. V), et le robinet O (Fig. V) per-

mettait de maintenir une pression constante et de contrôler l'écoulement. L'anhydride carbonique était lavé à l'eau dans le flacon E (Fig. V). Le courant gazeux, en quittant le ballon F, entraît directement dans le tube en cuivre D (Fig. IV) pour être chauffé à la température du thermostat. Pour que le courant gazeux soit parfaitement saturé de vapeur d'eau, on avait placé, dans le thermostat, entre le tube D (Fig. IV) et le récipient F (Fig. IV), un tube en U rempli de perles de verre et d'eau distillée. Enfin le tube a' (Fig. IV), par lequel le courant gazeux quitte le récipient F (Fig. IV), a été muni lui-même d'une ramification reliée directement avec le tube D (Fig. IV). Elle permettait, par un détour convenable du robinet d (Fig. IV), de ne pas faire passer le courant gazeux par le récipient F (Fig. IV), pendant qu'on réglait la vitesse du courant gazeux, celle de l'agitation du liquide et l'écoulement de CO_2 , avant le commencement d'une expérience. Grâce à cette ramification la potasse caustique, dont le titre était déterminé avant l'expérience, ne se trouvait pas en contact avec le CO_2 pendant les réglages indiqués qui, évidemment, devaient précéder chaque mesure.

La distance entre le niveau du liquide et le bouchon du récipient était de 1,4 cm. Le volume du liquide était de 190 cm.

III

Méthode expérimentale.

Les données qui permettent d'étudier le procès en question sont : la pression partielle de CO_2 dans le courant gazeux qui arrive dans le récipient F (Fig. IV), et la quantité de CO_2

absorbé par la potasse caustique pendant l'expérience. La première de ces données était obtenue par l'analyse du courant gazeux. Comme certaines variations de la concentration de CO_2 pouvaient avoir lieu pendant la durée de l'expérience, il était indispensable d'avoir des échantillons du courant gazeux de toutes les époques de l'expérience. Ce but était réalisé par l'aspiration très lente d'une petite partie des gaz, pendant toute la durée de l'expérience. L'échantillon aspiré traversait un flacon laveur « selon Walter » G (Fig. V), renfermant 75 cc de $\text{Ba}(\text{OH})_2 \text{ N}/_{10}$. Par titration de ce dernier on déterminait la quantité de CO_2 absorbée. Le volume de l'échantillon des gaz étant mesuré par l'aspirateur lui même H (Fig. V), on avait les données nécessaires pour déterminer la pression partielle de CO_2 dans le courant gazeux. L'aspirateur H (Fig. V) était composé d'un ballon de 8 litres bien fermé par un bouchon paraffiné, muni de 3 tubes dont l'un était relié avec le flacon g, l'autre — fonctionnait comme siphon, et le troisième L (Fig. V) servait de manomètre. Le volume de l'échantillon, pris pendant l'expérience, était donné par le poids de l'eau du ballon écoulée dans le récipient J (Fig. V). Il est évident qu'il fallait ramener le gaz dans l'aspirateur à la pression atmosphérique.

La quantité d'anhydride carbonique, absorbé par la potasse caustique qui se trouvait dans le récipient F (Fig. IV), était mesurée par deux titrations, avant et après l'expérience. Avant chaque expérience, on introduisait dans le récipient (F) 200 cc. de solution de KOH, avec les mêmes précautions que celles mentionnées précédemment.¹ Après avoir agité cette solution pendant un certain temps, pour qu'elle prenne la température du thermostat et soit mélangée avec les petites quantités de solution qui pouvaient rester dans le récipient F de la mesure précédente, on en prenait un échantillon de 10 cc., et on le titrait selon la méthode de R.-B. Warder. Ceci donnait la quantité de CO_2 renfermée dans la

¹ Voir page 26-27.

solution. Une même titration de deux ou trois échantillons de la solution, après l'expérience, permettait de calculer la quantité absorbée de CO_2 .

Après chaque expérience, le récipient F était vidé au moyen d'un fin siphon et lavé à l'eau distillée. Comme on remplissait le récipient F avec une solution, à la température de la chambre, son volume était ramené à la température du thermostat. Tous les volumes, soient : le volume total du gaz qui traversait le récipient F au cours d'une mesure, le volume de l'échantillon, pris pour déterminer la concentration de CO_2 , ainsi que les volumes de CO_2 , ont été ramenés à la température du thermostat qui était de 25° pour toutes les mesures opérées.

Comme toutes les données expérimentales ne sont pas indiquées dans les tables, un exemple du calcul ne sera peut-être pas inutile.

Expérience N° 3.

1° *Concentration de CO_2 dans le courant gazeux avant le passage par le récipient F* (Fig. IV). Le $\text{Ba}(\text{OH})_2$ avait absorbé 0,03133 gr. $\text{CO}_2 = 18,44$ cc. CO_2 de 25° et 713,1 mm. dans $(392,5 + 18,4) = 410,9$ cc. de gaz de 25° et 713,1 mm.

La pression partielle de CO_2 est alors :

$$p_1 = \frac{713,1 \times 18,44}{410,9} = 32,00 \text{ mm. soit } 4,487\% \text{ CO}_2.$$

2° *Volume total du gaz*. La lecture du gazomètre n'indique que le volume de l'air. Il y faut additionner le volume de CO_2 et soustraire le volume de l'échantillon qui a été aspiré pour déterminer la concentration de CO_2 . Ainsi :

Lecture du gazomètre	62,34 lit.
Volume de CO_2 correspondant	$62,34 \times 0,04487$
Volume d'air avec CO_2	65,28 lit.
Échantillon	— 0,41
Volume du gaz qui a traversé le récipient pendant l'expérience	<u>64,87 lit.</u>

3° *Vitesse du courant gazeux :*

$$\frac{64.87}{36' 30''} = 1,778 \text{ lit. par minute.}$$

4° *Abaissement de pression partielle de CO₂.* Quantité de CO₂ absorbé dans 190 ccm. de KOH = 1.1986 gr. = 705.43 cc. CO₂ (25° et 713,1 mm.). L'abaissement de pression est alors :

$$\frac{713,1 \times 0,7054}{64.87} = 7,756 \text{ mm.}$$

La pression partielle de CO₂ dans le gaz qui quittait le récipient F est: $p_2 = 32 - 7,76 = 24,24 \text{ mm.}$

IV

Théorie.

L'étude théorique du procès considéré est basée sur les mêmes principes que celle de la vaporisation, c'est-à-dire sur la théorie de diffusion et sur le principe concernant la mince couche immobile qui repose sur le liquide et le sépare du gaz en mouvement. Le liquide étant aussi agité, il existe cependant cette fois, outre la couche immobile gazeuse, une couche immobile du liquide. C'est à travers cette dernière qu'a lieu la diffusion des produits de neutralisation de la potasse caustique par l'anhydride carbonique, vers l'intérieur du liquide agité où des différences de concentration ne peuvent plus exister. Le procès étant assez compliqué, on

déduira seulement les conséquences de la loi de diffusion de Dalton.

Dans l'espace au-dessus de δ_1 (Fig. VI) qui représente la mince couche immobile gazeuse, le gaz se trouve en mouvement progressif dans la direction indiquée par les flèches. Pendant le passage du gaz au-dessus de la potasse caustique, le CO_2 diffuse à travers la couche δ_1 . A la limite des deux couches δ_1 et δ_2 le CO_2 se dissout dans le liquide et réagit avec KOH .

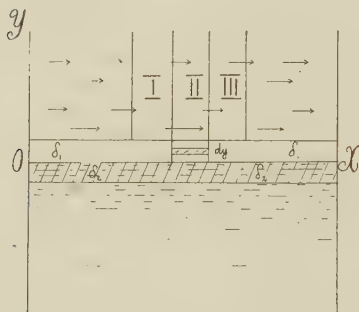


Fig. VI.

Les produits de dissolution (resp. H_2CO_3 , HCO_3' et CO_3'') se répandent dans le liquide agité.

A. Par un élément dy de la couche δ_1 (Fig. VI), auquel correspond une chute de pression partielle de CO_2 dp , passe dans l'unité de temps un volume $dv_{\downarrow}$ de CO_2 :

$$dv_{\downarrow} = - \frac{k_1 \cdot z \cdot dx}{P} \cdot \frac{dp}{dy}.$$

La surface de l'élément est $z \cdot dx$, le coefficient de diffusion de CO_2 dans l'air k_1 , et P — la pression ambiante.

En intégrant cette expression entre les limites

$$\begin{aligned} y = 0 \text{ et } p &= p' \\ y = \delta_1 \text{ et } p &= p \end{aligned}$$

on arrive à l'équation

$$(I) \quad dv_{\downarrow} = - \frac{k_1 \cdot z}{P \cdot \delta_1} (p - p') \cdot dx.$$

¹ Voir remarque concernant les désignations acceptées pour la diffusion positive et négative, page 16.

Comme p croît dans le même sens que y , le quotient $\frac{dp}{dy}$ est positif : mais la direction de la diffusion du haut en bas ($\downarrow$) étant négative, la partie droite de l'équation en question doit avoir le signe négatif.

Cette dernière représente le volume de CO_2 qui dans l'unité de temps passe, par la couche dont l'épaisseur est δ_1 , et la surface $z \cdot dx$, de l'espace en mouvement, au-dessus de δ_1 , vers le liquide.

B. D'autre part, par l'effet du mouvement du gaz, de la couche I entre dans II (Fig. VI) un volume $v \rightarrow$ de CO_2 . Ce volume pour l'unité de temps est représenté par

$$(II) \quad v_{I-II} \rightarrow = \frac{V}{P} (p)_x,$$

V étant la vitesse du courant gazeux et p la pression partielle de CO_2 à la limite de I et II (abscisse x). De même de la couche II sort vers III

$$(III) \quad v_{II-III} \rightarrow = \frac{V}{P} (p)_{x+dx} = \frac{V}{P} \left(p - \frac{dp}{dx} \cdot dx \right).$$

Pour une abscisse $(x + dx)$ la pression partielle diminue de dp et d'ici provient le signe négatif dans l'éq. (III).

Le procès étant stationnaire, le volume de CO_2 qui arrive dans l'élément II est égal au volume qui en sort — autrement dit

$$dv_{\downarrow} + v_{II-III} \rightarrow = v_{I-II} \rightarrow.$$

En substituant les valeurs des équations (I), (II) et (III) dans la dernière, on obtient l'équation différentielle de l'ensemble du procès :

$$-\frac{h_1 \cdot z}{P \cdot \delta_1} (p - p') \cdot dx + \frac{V}{P} p - \frac{V}{P} \frac{dp}{dx} \cdot dx = \frac{V}{P} p,$$

et après simplification :

$$(IV) \quad \frac{dp}{p - p'} = -\frac{h_1 \cdot z}{V \cdot \delta_1} \cdot dx.$$

En attendant, l'éq. (IV) ne peut pas être intégrée, puisqu'on ne connaît pas le rapport de p (pression partielle de CO_2 au-dessus de δ_1) et de p' (pression à la limite du liquide et du gaz).

On a éliminé du raisonnement le rôle de la diffusion qui a lieu entre les éléments verticaux I, II, III (Fig. VI) puisqu'il existe une différence de pression entre ces éléments, et puisque le CO_2 en avançant, pour ainsi dire, le courant gazeux, augmente sa pression partielle au-dessus du liquide. Pour l'évaporation, on avait établi l'influence de la diffusion rétrograde dans la direction opposée au courant gazeux. Il en résultait un *abaissement de l'effet de la diffusion*. On doit supposer pour le cas examiné, un effet contraire de la diffusion, qu'on appellera *diffusion progressive*, et qui amène la présence dans l'élément II d'une quantité plus grande de CO_2 que ne l'exigerait l'éq. (IV). En d'autres termes cette fois, a lieu une *augmentation de l'effet général de la diffusion*.

L'effet de la diffusion parallèle au niveau du liquide étant contraire pour le cas considéré à celui qui était observé pour la vaporisation, on doit élever le coefficient de diffusion k_1 de l'éq. (IV) à une puissance $m > 1$, contrairement à ce qui a été accepté pour l'évaporation où $m < 1$. Ainsi l'éq. (IV) doit être transformée en

$$(V) \quad \frac{dp}{p - p'} = - \frac{(k_1)^m \cdot z}{V \cdot \delta_1} dx.$$

Pour arriver à pouvoir intégrer l'éq. (V), il faut établir l'influence des procès qui ont lieu dans la phase liquide, sur la pression partielle p' de CO_2 à la limite de cette phase. L'équilibre, qui existe entre la concentration de CO_2 à la limite du liquide dans la phase gazeuse d'un côté, et la phase liquide de l'autre,¹ dépend évidemment de la concentration de la potasse caustique. Le CO_2 se divise différemment entre les deux phases, pour des concentrations différentes de KOH. En général le rapport de la concentration de CO_2 dans la phase liquide et la phase gazeuse est une fonction de la concentration de KOH. Si c' est la concentration de CO_2 dans la

¹ La concentration de CO_2 dans la phase liquide doit être comprise comme celle de toutes les formes de CO_2 , c'est-à-dire CO_2 , H_2CO_3 , HCO_3' et CO_3'' .

phase gazeuse, c_2 — la concentration de toutes les formes de CO_2 dans la phase liquide¹, et c_1 — la concentration de KOH , on a

$$\frac{c'}{c_2} = \psi(c_1).$$

En substituant $c' = p'/RT$ ², on obtient :

$$(VI) \quad \frac{p'}{c_2} = R. T. \psi(c_1).$$

La fonction $\psi(c_1)$ n'est pas connue et sera gardée comme telle pour éviter une forme trop complexe des équations. L'éq. (VI) a une valeur absolue et ne laisse aucun doute au point de vue théorique.

Toutes les formes de (CO_2) qui existent à la limite du liquide et du gaz se répandent, évidemment, par l'effet de la diffusion, à travers la couche δ_2 (Fig. VI), et ensuite par l'agitation dans tout le volume du liquide. Si k_2 est le coefficient moyen de diffusion de toutes les formes de (CO_2) dans la phase liquide, la vitesse de diffusion de (CO_2) , à travers la couche dont l'épaisseur est δ_2 et la surface $z \cdot dx$, est donnée comme d'ordinaire, par l'équation :

$$(VII) \quad ds \downarrow = - \frac{k_2 \cdot z \cdot c_2}{\delta_2} dx.$$

c_2 est la concentration de (CO_2) à la limite de la phase gazeuse. L'éq. (VII) n'a lieu qu'à condition qu'on accepte la concentration de (CO_2) dans l'intérieur du liquide égale à 0. Ceci n'est pas parfaitement juste, mais se trouve approximativement réalisé, si le volume du liquide est assez considérable.

Le procès étant stationnaire, le nombre de molécules, grammes de CO_2 gazeux $dn \downarrow$, qui arrivent à la surface du

¹ Voir remarque de la page 70.

² $p' \cdot v = n \cdot RT$ (n — nombre de moléc.-gram.) et $\frac{n}{v} = c'$.

liquide, est égal à celui des molécules-grammes de CO_2 $ds \downarrow$ qui diffusent à travers la couche δ_2 , vers l'intérieur du liquide :

$$(VIII) \quad dn \downarrow = ds \downarrow .$$

Le volume $dv \downarrow$ [éq. (I)] de CO_2 , qui diffuse à travers δ_1 vers la surface du liquide, est relié avec le nombre correspondant de molécules-grammes $dn \downarrow$ par l'équation :

$$(IX) \quad dn \downarrow = \frac{P}{RT} dv \downarrow$$

Par substitution dans l'éq. (IX) des valeurs des éq. (I), (VII) et (VIII), on arrive à l'équation :

$$(X) \quad \frac{P}{RT} \cdot \frac{k_1 \cdot z}{P \cdot \delta_1} (p - p') \cdot dx = \frac{k_2 \cdot z \cdot c_2}{\delta_2} \cdot dx .$$

En substituant dans (X) la valeur c_2 de l'éq. (VI) et après réduction, on obtient :

$$(XI) \quad \frac{k_1}{\delta_1} (p - p') = \frac{k_2 p'}{\delta_2 \cdot \psi(c_1)} .$$

dont on tire la valeur de p' exprimée au moyen de p :

$$(XII) \quad p' = \frac{k_1 \cdot \delta_2 \cdot \psi(c_1)}{k_1 \cdot \delta_2 \cdot \psi(c_1) + k_2 \cdot \delta_1} p .$$

Cette dernière équation établit le rapport qui existe entre la pression partielle p de CO_2 dans l'élément II, au-dessus de la couche immobile δ_1 (Fig. VI) et p' qui représente la pression dans l'élément II, mais à la limite de la phase liquide. On arrive de cette manière à pouvoir intégrer l'équation différentielle (V), ce qui n'était pas possible tant que le rapport de p et p' n'était pas connu.

En substituant dans l'éq. (V) la valeur p' de l'éq. (XII), on a :

$$(XIII) \quad \frac{dp}{p} = \frac{k_2 \cdot \delta_1}{k_1 \cdot \delta_2 \cdot \psi(c_1) + k_2 \delta_1} \cdot \frac{k_1^m \cdot z}{V \cdot \delta_1} dx.$$

Quoique en réalité la concentration de KOH (c_1) varie pendant la durée de l'expérience, et dépend de la pression partielle de CO_2 (p), à titre d'approximation, on peut la considérer comme invariable et indépendante de p , ce qui est d'autant plus réalisé pratiquement que le volume du liquide est plus grand et que la quantité de CO_2 absorbée est moins considérable. L'agitation, il est évident, doit être suffisante pour que des différences de concentration ne puissent persister dans le liquide. C'est alors que l'expression

$$\frac{k_2 \delta_1}{k_1 \cdot \delta_2 \cdot \psi(c_1) + k_2 \delta_1}$$

devient une constante.

Ainsi en intégrant l'éq. (XIII) entre les limites :

$$x = 0 \text{ et } p = p_1 \text{ (entrée du gaz)}$$

$$x = x \text{ et } p = p_2 \text{ (sortie du gaz)}$$

on obtient :

$$(XIV) \quad \ln \frac{p_1}{p_2} = \frac{k_2 \delta_1}{k_1 \cdot \delta_2 \cdot \psi(c_1) + k_2 \delta_1} \cdot \frac{k_1^m \cdot z \cdot x}{V \cdot \delta_1}.$$

Si la concentration de KOH $c_1 = \infty$, il est évident que la pression partielle de CO_2 à la limite de la phase liquide $p' = 0$. En substituant ces deux valeurs correspondantes de c_1 et p' dans l'éq. (VI), on obtient :

$$\psi(c_1 = \infty) = 0.$$

Pour ce cas particulier l'éq. (XIV) se transforme en :

$$(XV) \quad \ln \frac{p_1}{p_2} = \frac{k_1^m \cdot z \cdot x}{V \cdot \delta_1}.$$

Cette dernière équation permet d'évaluer l'exposant m et d'utiliser ensuite l'éq. (XIV).

V

Concentration de la potasse caustique et détermination de l'exposant n .

Les données expérimentales sont renfermées dans le Tab. I.

TABLEAU I

N°	Nombre de tours de l'agi- tateur par minute	Concen- tration de KOH en unités normales N/1	Volume total du gaz en litres	Durée de l'expé- rience en minutes- secondes	Vitesse du courant gazeux en lit/min.	Pression p_1 de CO ₂ avant le passage au-dessus de la solution en mm. Hg.	Pression p_2 de CO ₂ après	% de CO ₂ absorbé par la solution
15	277	0.469	107,8	51'39"	2.087	33.23	29.12	12.37
14	277	0.957	107,7	51 32	2.090	33.42	27.83	16.71
16	277	1.884	107,6	50 33	2.129	31.64	24.12	23.76
17	277	2.714	107,4	49 17	2.180	30.63	23.10	24.60
	277	. . .	Moyenne . . .		2.13			
	277	∞			2.13			25.81

Le % de CO₂ absorbé par la potasse caustique croit de plus en plus lentement avec l'augmentation de la concentration de KOH, à condition que la vitesse du courant gazeux et celle de l'agitation du liquide restent invariables. Cela s'accorde avec le sens direct du procès. Ce fait indique que la concentration de CO₂ dans la phase gazeuse, à la limite du liquide, n'est pas égale à 0 dans nos expériences et qu'elle serait nulle, si la concentration de KOH était infiniment grande. Le calcul suivant a pour but la détermination de cette condition extrême.

En calculant au moyen de l'équation d'interpolation

$$(XVI) \quad y = A - \frac{B}{C - x},$$

[où y est le % de CO_2 absorbé par la solution de KOH , x — la concentration de cette solution en unités normales, A , B et C — des coefficients indéterminés], les données des mesures NN 14, 16, 17, on peut arriver à trouver les valeurs numériques de A , B et C , et extrapoler ensuite cette équation pour la valeur de $x = \infty$.

L'équation
$$y_{\infty} = A$$

représente le % de CO_2 qui serait absorbé dans les conditions expérimentales du groupe des mesures citées, si la concentration x de KOH était infiniment grande. Ainsi a été obtenue la valeur

$$y_{\infty} = 25.81 \%,$$

indiquée dans le Tab. I.

Comme l'éq. (XV) a été déduite pour le cas particulier

$$c_1 = x = \infty,$$

on en peut tirer la valeur numérique de l'exposant m (eq. XV) en utilisant la valeur trouvée de y_{∞} .

L'éq. (XV)

$$\ln \frac{p_1}{p_2} = \frac{k_1^m \cdot z \cdot x}{V \cdot \delta_1}$$

se transforme en :

$$\lg \frac{p_1}{p_2} = \frac{\left[0,1377 \times \left(\frac{273 + 25}{273} \right)^{1,968} \times \frac{76}{71,6} \right]^m \times 6,5 \times 4,6 \times \lg e}{\frac{2,13 \times 1000}{60} \cdot \delta_1}$$

par substitution des valeurs numériques de tous ses termes, soit :

$$k_1^4 \text{ de } 25^\circ \text{ et } 716_{\text{mm}} = 0,1377 \times \left(\frac{273 + 25}{273} \right)^{1,968} \times \frac{76}{71,6} \text{ cm}^2/\text{sec};$$

$$z = 6,5_{\text{cm.}}; x = 4,6_{\text{cm}^2};$$

$$V = \frac{2,13 + 1000}{60} \text{ cm}^3/\text{sec}.$$

Le terme $lg \frac{p_1}{p_2}$ est déterminé au moyen de

$$y = 100 \frac{p_1 - p_2}{p_1} = 25.81.$$

Enfin δ_1 , l'épaisseur de la couche immobile gazeuse a été tirée des mesures de vaporisation d'eau avec agitation du liquide (v. p. 47) NN 78, 79, 80 au moyen de l'équation qui représente ce procès :

$$lg \frac{c_0}{c_0 - c} = \frac{0.4343 \cdot k^{0,3} \cdot z \cdot x}{V \cdot \delta}$$

δ de la dernière éq. est le même que δ_1 de l'éq. (XV), si les vitesses du courant gazeux et d'agitation sont les mêmes.

En vue du rapport qui a été établi entre $K = \sqrt{V} \lg \frac{c_0}{c_0 - c}$ et le nombre de tours de l'agitateur (p. 48), on trouve pour 277 tours par minute la valeur $K_{277} = 1.13$, et alors

$$\delta_1 = \delta = \frac{(k)^{0,3} \cdot z \cdot x \cdot (0.4343)}{\frac{1000}{60} \sqrt{V} \cdot K_{277}} =$$

$$\frac{\left[0,2162 \times \left(\frac{273 + 25}{273} \right)^{1,774} \times \frac{76}{70,3} \right]^{0,3}}{\frac{1000}{60} \sqrt{2,13} \times 1,13} \times 6,5 \times 4,6 \times 0,4343$$

Ainsi on obtient $\delta_1 = \delta = 0,32 \text{ cm.}$

¹ Waitz. Wied. Ann. 17. 201 (1882). — La valeur de $k_0 = 0,1377$ est la moyenne des valeurs trouvées par Waitz, Obermayer et Loschmidt.

² z est le diamètre du récipient F (Fig. IV); x est la distance des centres des tubes α et α' (Fig. IV), par lesquels le gaz arrive dans F et en sort.

En substituant les valeurs numériques de tous les termes dans l'éq. (XV), on obtient :

$$(XVII) \quad \underline{m = 1,243},$$

et l'éq. (XV) prend la forme :

$$\ln \frac{p_1}{p_2} = \frac{k_1^{1,243} \cdot z \cdot x}{V \cdot \delta_1}.$$

Le calcul amène ainsi à un fait qui a été mentionné dans la partie théorique (v. p. 70). Par analogie avec le procès de vaporisation, considéré précédemment, on avait supposé que l'indice m du coefficient de diffusion doit être plus grand que 1, puisque l'effet de la diffusion rétrograde du procès de vaporisation se trouve remplacé par celui de la diffusion progressive dans le procès d'absorption.

Cet accord, de ce qui a été prévu par l'étude théorique, avec le calcul des données expérimentales, est une bonne preuve de la valeur des déductions théoriques.

L'équation (XIV) prend ainsi la forme :

$$\ln \frac{p_1}{p_2} = \frac{k_2 \cdot \delta_1}{k_1 \cdot \delta_2 \cdot \psi(c_1) + k_2 \cdot \delta_1} \cdot \frac{k_1^{1,243} \cdot z \cdot x}{V \cdot \delta_1},$$

et peut servir pour l'étude des données expérimentales des expériences suivantes.

VI

Concentration de l'anhydride carbonique dans le courant gazeux.

Aucun terme de la partie droite de l'éq. (XIV) ne dépend de p_1 et p_2 . Il en résulte que, toutes choses égales, le rapport $\frac{p_1}{p_2}$, resp. le % $\left(100 \frac{p_1 - p_2}{p_1}\right)$ du CO_2 absorbé ne varie pas pour des valeurs différentes de pression de l'anhydride carbonique. Les données expérimentales des mesures faites à cet égard sont renfermées dans le Tab. II.

TABLEAU II

N°	Nombre de tours de l'agitateur par minute	Concentration de KOH en unités normales N/1	Volume total du gaz en litres	Durée de l'expérience en minutes-secondes	Vitesse du courant gazeux en lit./min.	Pression p_1 de CO_2 avant le passage de la solution en mm. Hg.	Pression p_2 de CO_2 après le passage au-dessus de la solution en mm. Hg.	% de CO_2 absorbé par la solution
11	277	1.026	104.9	46'50"	2.240	18.48	15.39	16.69
10	277	0.987	106.4	48 50	2.179	29.92	25.13	16.02
12	277	0.971	108.4	49 55	2.172	37.31	31.15	16.52
13	277	0.965	98.05	46 45	2.097	42.73	35.73	16.38
277 . . 0.987 . . Moyenne. . . 2.172 . . Moyenne. . . 16.40								

Le % du CO_2 absorbé est suffisamment constant, et la conséquence de l'éq. (XIV) se trouve ainsi confirmée expérimentalement. On peut donc établir le principe que *le % de CO_2 absorbé ne dépend pas de la concentration de ce dernier dans le courant gazeux, toutes choses égales d'ailleurs.*

Ce fait est tout à fait analogue à ce qui a été observé pour l'évaporation des solutions (p. 51). Pour des solutions de différentes concentrations, dont la tension de vapeur était différente, le quotient $\frac{c_0'}{c_0' - c'}$ restait constant. Autrement dit, le % de vapeur emmenée par le courant gazeux, ne variait pas avec la tension de la vapeur.

Cet accord d'un procès purement physique, qu'est l'évaporation sous l'influence d'un courant gazeux, avec le procès chimique d'absorption d'un courant de CO_2 , ne peut être attribué à une autre cause qu'à la diffusion qui décide également dans les deux procès de leur effet quantitatif.

VII

Vitesse du courant gazeux.

L'éq. (XIV) peut être également vérifiée par rapport à différentes vitesses du courant gazeux.

En lui donnant la forme

$$(XIX) \quad \lg \frac{p_1}{p_2} = \frac{1}{\frac{k_1}{k_2} \delta_2 \cdot \psi(c_1) + \delta_1} \cdot \frac{k_1^m \cdot z \cdot x \cdot \lg e}{V},$$

on constate facilement que la partie gauche de l'éq. est une fonction plus compliquée de la vitesse du courant gazeux. Il est impossible de lui donner la forme d'un principe aussi accessible, que cela a été fait pour l'évaporation.

Dans la partie droite de l'éq. (XIX) δ_1 seul varie avec la vitesse du courant gazeux. Or δ_1 peut être facilement calculé pour chaque vitesse V du courant gazeux au moyen des données établies pour la vaporisation de l'eau. Le terme $\left[\frac{k_1}{k_2} \delta_2. \psi (c_1) \right]$ est indépendant de la vitesse V du courant gazeux, mais varie avec la concentration de KOH; par conséquent, ce dernier terme doit être calculé pour les concentrations particulières de KOH, des mesures avec vitesses du courant gazeux variables, concentrations qui, comme le démontre le Tab. III, sont en général différentes.

Les mesures citées dans le Tab. I permettent de calculer ces valeurs particulières de $\left[\frac{k_1}{k_2} \delta_2. \psi (c_1) \right]$ pour les dites concentrations de KOH.

D'autre part, tous les autres termes de la partie droite de l'éq. (XIX) étant connus, on peut calculer toute la partie droite de cette éq., et comparer de cette manière les données expérimentales avec celles du calcul.

Les résultats du calcul sont cités plus loin, et en attendant voilà le tableau des mesures directes destinées à établir l'influence du courant gazeux sur l'absorption en question.

TABLEAU III

No	Nombre de tours de l'agitateur par minute	Concentration de KOH en unités normales N/1	Volume total du gaz en litres	Durée de l'expérience en minutes-secondes	Vitesse du courant gazeux en lit./min.	Pression p_1 de CO_2 avant le passage au-dessus de la solution en mm. Hg.	Pression p_2 de CO_2 après
8	277	0.972	64.12	59'30"	1.077	33.32	23.33
3	277	1.476	64.87	36 30	1.778	32.00	24.24
4	277	1.292	107.3	54 58	1.953	32.29	25.24
5	277	1.112	107.1	49 56	2.145	30.11	24.90
7	277	0.999	84.81	39 19	2.158	24.38	19.32
21	277	0.977	107.5	32 6	3.350	30.66	26.83
9	277	1.031	116.8	31 14	3.741	23.26	20.94

Au moyen de l'éq. d'interpolation (XVI), on a calculé le % de CO_2 qui serait absorbé, si la concentration de KOH était celle des expériences du Tab. III, mais pour une vitesse de 2.13 lit. par min., pour pouvoir utiliser les valeurs des coefficients A, B et C de l'éq. (XVI) déduites sur la base des expériences NN 14, 16, 17.

Les trois mesures dernières donnent à l'éq. (XVI) la forme particulière

$$(XX) \quad y = 25.81 + \frac{2,455}{0,6874 - x},$$

y étant le % de CO_2 absorbé et x la concentration de KOH en unités normales. Les valeurs de y , trouvées ainsi, correspondent, comme on l'a dit, à une vitesse de 2,13 lit./min. En substituant dans l'éq. (XIV), ces valeurs de y , puis $\delta_1 = 0,32$ cm. (v. p. 76), et tous les autres termes de l'éq. (XIV), on parvient à calculer l'unique terme inconnu de cette équation, c'est-à-dire $\left[\frac{k_1}{k_2} \cdot \delta_2 \cdot \psi(c_1) \right]$. Ainsi

$$\left[\frac{k_1}{k_2} \cdot \delta_2 \cdot \psi(c_1) \right] = \frac{k_1^m \cdot z \cdot x \cdot \lg e}{V \cdot \lg \frac{p_1}{p_2}} - \delta_1,$$

et après substitution de tous les termes connus, on obtient :

$$\frac{\left[\frac{k_1}{k_2} \cdot \delta_2 \cdot \psi(c_1) \right] = \frac{\left[0,1377 \times \left(\frac{273 + 25}{273} \right)^{1,968} \frac{76}{71,6} \right]^{1,243} \times 6,5 \times 4,6 \times 0,4343}{2,13 + \frac{1000}{60} + \lg \frac{p_1}{p_2}}}{0,32}.$$

Le tableau ci-dessous (Tab. IV) renferme les dites valeurs de y et de $\left[\frac{k_1}{k_2} \cdot \delta_2 \cdot \psi(c_1) \right]$.

TABLEAU IV

Concentration de KOH [x de l'éq. (XX)]	‰ de CO ₂ absorbé [y de l'éq. (XX)]	$\frac{k_1}{k_2} \cdot \delta_2 \cdot \psi (c_1)$	N° de l'expérience avec la même concentration de KOH
1.476 N/1	22.7 ‰	0.0545	(3)
1.292 »	21.75 »	0.0697	(4)
1.112 »	20.03 »	0.1076	(5)
1.031 »	18.67 »	0.1428	(9)
0.999 »	17.93 »	0.1639	(7)
0.977 »	17.33 »	0.1825	(21)
0.972 »	17.18 »	0.1869	(8)

En substituant dans la partie droite de l'éq. (XIV) les valeurs numériques de tous les termes (en particulier les vitesses expérimentales du courant gazeux du Tab. III et les valeurs δ_1 correspondantes à ces vitesses), on obtient l'expression numérique de toute la partie droite de l'équation, autrement dit les valeurs *calculées* de $\lg \frac{p_1}{p_2}$ qui doivent s'accorder avec les données de l'analyse. Le Tab. V renferme les valeurs de p_2 *calculées* à côté des valeurs *expérimentales*.

TABLEAU V

N° de la mes. corres.	Vitesse V du courant gazeux en lit./min.	Valeur nu- mérique de δ_1 en cm.	Pression p_2 <i>expérimen.</i> en mm. Hg.	Pression p_2 <i>calculée</i> en mm. Hg.
8	1.077	0.4500	23.33	24.77
3	1.778	0.3503	24.24	24.06
4	1.953	0.3342	25.24	24.96
5	2.145	0.3188	24.90	24.10
7	2.458	0.3179	19.32	20.04
21	3.350	0.2552	26.83	26.69
9	3.741	0.2415	20.94	20.18

On a aussi donné place dans ce tableau aux valeurs de δ_1 , calculées pour les vitesses correspondantes au moyen de l'équation

$$\delta_1 = \frac{0,32 \cdot \sqrt{2,13}}{\sqrt{V}} \text{ cm.}$$

Cette dernière résulte du fait que l'épaisseur de la couche δ_1 est inversement proportionnelle à la racine carrée de la vitesse du courant gazeux, et que la valeur particulière de δ_1 pour une vitesse de 2,13 lit./min. est égale à 0,32 cm. (v. p. 76).

L'accord des valeurs expérimentales et calculées de p_2 est suffisant pour constater que l'équation (XIV) représente bien le procès en question, c'est-à-dire que les modifications de l'absorption de CO_2 , dilué dans un courant d'air, par une solution de KOH, sont bien expliquées par la théorie de diffusion.

VIII

Vitesse de l'agitation du liquide.

Dans l'explication théorique du procès étudié, on a accepté l'existence de deux minces couches immobiles : δ_1 dans la phase gazeuse et δ_2 dans la phase liquide. Les modifications de δ_1 , sous l'influence de la vitesse de l'agitation, ont été examinées au Chap. X (p. 45-49). Or, comme le gaz peut être envisagé comme un liquide de frottement intérieur peu considérable, la supposition que les deux couches subissent les

mêmes modifications sous l'influence de l'agitation, n'est pas trop éloignée de la réalité.

L'éq. (XIV) aurait alors le terme $\frac{\delta_1}{\delta_2}$ et de même toute l'expression $\frac{k_1 \cdot \delta_1}{k_2 \cdot \delta_2} \psi(c_1)$ qui ne seraient pas influencés par l'agitation, puisque les modifications de δ_1 et δ_2 étant les mêmes, le quotient $\frac{\delta_1}{\delta_2}$ reste invariable. Pour des vitesses différentes de l'agitation, toutes choses égales d'ailleurs, on peut donc donner à l'éq. (XIV) la forme :

$$\ln \frac{p_1}{p_2} = \frac{1}{\frac{k_1 \cdot \delta_1}{k_2 \cdot \delta_2} \psi(c_1) + 1} \cdot \frac{k_1^m \cdot z \cdot x}{V \cdot \delta_1} ,$$

puis

$$\ln \frac{p_1}{p_2} = N \cdot \frac{k_1^m \cdot z \cdot x}{V \cdot \delta_1} ,$$

où N est invariable par rapport à l'agitation du liquide.

Le terme δ_1 est inversement proportionnel à la racine carrée de la vitesse du courant gazeux, et en substituant

$$\delta_1 = \frac{\lambda}{\sqrt{V}} ,$$

on arrive à la forme de l'éq.

$$\sqrt{V} \cdot \lg \frac{p_1}{p_2} = N \frac{k_1^m \cdot z \cdot x \cdot \lg e}{\lambda} = K ,$$

où le terme K est analogue au $K = \sqrt{V} \cdot \lg \frac{c_0}{c_0 - c}$ des équations, utilisées pour l'étude de la vaporisation. On peut donc attendre que pour les deux cas, K se conduit de la même manière, c'est-à-dire qu'il est une fonction linéaire de la vitesse d'agitation (v. p. 48).

Le Tab. VI. renferme les expériences opérées avec différentes vitesses d'agitation.

TABLEAU VI

N ^o	Nombre de tours de l'agitateur par minute	Concentration de KOH en unités normales N/1	Volume total du gaz en litres	Durée de l'expérience en minutes-secondes	Vitesse V du courant gazeux en lit./min.	Pression p ₁ de CO ₂ avant le passage de la solution en mm. Hg.	Pression p ₂ de CO ₂ après le passage au-dessus de la solution en mm. Hg.	$\frac{p_1}{p_2}$	% de CO absorbé par la solution	$K = \sqrt{V} \cdot lg \frac{p_1}{p_2}$
20	120	0.977	107.0	49'54"	2.144	30.83	26.85	1.15	12.91	0.0880
48	277	0.963	107.2	51 21	2.087	31.60	25.99	1.22	17.75	0.1227
49	346	0.942	107.0	50 43	2.110	31.59	25.18	1.25	20.29	0.1429

La quantité de CO₂ absorbée resp. le terme $K = \sqrt{V} \cdot lg \frac{p_1}{p_2}$ augmente avec la vitesse d'agitation de la même manière que $K = \sqrt{V} \cdot lg \frac{c_0}{c_0 - c}$ tiré des mesures sur l'évaporation d'eau avec agitation du liquide (p. 48). Les différences arithmétiques de K sont *proportionnelles* aux différences du nombre de tours de l'agitateur. Ainsi la valeur *calculée* de la différence K₂₇₇—K₁₂₀ est :

$$K_{277} - K_{120} = \frac{(K_{346} - K_{120}) (277 - 120)}{346 - 120} = 0,038 ,$$

tandis que la valeur expérimentale est de 0,035.

La relation en question peut être exprimée par

$$Kn_1 - Kn_2 = \Theta (n_1 - n_2) ,$$

une équation du même genre que celle qu'on a obtenue pour la vaporisation (p. 48).

Ainsi, de même que pour les autres facteurs du procès, on constate ici une analogie avec ce qui a été trouvé pour la vaporisation. *La vitesse de l'agitation diminue l'épaisseur de la mince couche immobile et gazeuse δ_1 , et par suite accélère l'absorption de CO₂ par l'alcali.*

Conclusions.

Les mesures dont il a été question dans le présent travail permettent d'établir les généralisations suivantes :

1° La vitesse du courant gazeux accélère la vitesse de vaporisation, et la pression partielle de vapeur dans le courant gazeux est une fonction exponentielle de la vitesse de ce dernier.

2° La vitesse de vaporisation croît avec la température dans le sens expliqué par la théorie de diffusion, mais cet accroissement est plus faible que pour la vaporisation calme.

3° L'abaissement de pression de l'atmosphère dans laquelle se produit la vaporisation, augmente la vitesse de vaporisation.

4° L'évaporation mobile s'opère plus rapidement dans l'hydrogène que dans l'air.

5° L'agitation du liquide influence le procès dans le même sens que tous les procès des systèmes hétérogènes ; elle accélère la vitesse de vaporisation et la réaction entre phases gazeuse et liquide, dans une atmosphère mobile.

6° L'agitation du gaz dans la direction parallèle au niveau du liquide :

a) abaisse la pression partielle de la vapeur dans le courant gazeux ;

b) réintègre l'influence de la température à sa valeur dans la vaporisation calme.

7° La vitesse de vaporisation des solutions est proportionnelle à la tension de leur vapeur.

8° L'absorption d'un courant d'anhydride carbonique, dilué dans l'air, par la potasse caustique :

a) est proportionnelle à la pression partielle de CO_2 ;

b) croît avec la concentration de KOH jusqu'à une certaine limite;

c) est influencée par la vitesse du courant gazeux de la même manière que la vaporisation de l'eau sous l'influence d'un courant gazeux.

La théorie de diffusion, dans son état actuel, permet d'étudier quantitativement la vaporisation des liquides et l'absorption des gaz par des liquides dans une atmosphère mobile, ainsi que cela a lieu pour les mêmes procès dans une atmosphère calme.

Curriculum vitae.

Stanislas Przemyski, fils d'Auguste et de son épouse Louise née Martin; je suis né à Radom (Pologne russe) le 30 août/11 septembre 1883.

Je suivis les cours du gymnase classique de Radom pendant neuf ans. Après avoir reçu en 1901 le certificat de maturité, je fus immatriculé à l'Université de Varsovie, Faculté physico-mathématique, au mois de septembre 1901. Je restai étudiant de la dite Université jusqu'au mois de janvier 1905. quand les cours y furent interrompus. C'est seulement au mois d'avril 1907, que je pus reprendre mes études en me faisant immatriculer à l'Université de Lausanne, Faculté des Sciences. Après deux semestres d'études à Lausanne, je quittai cette ville et fus immatriculé au mois de mai 1908, à l'Université de Fribourg, Faculté des Sciences. Depuis le mois d'août 1908, tout en suivant les cours de l'Université, je travaillai à l'Institut de Physique de l'Université de Fribourg, sous la direction de M. I. Mościcki. C'est dans cet Institut que j'exécutai le présent travail.

Pendant mon séjour à l'Université de Fribourg je suivis les cours de MM. les Professeurs Baumhauer, Bistrzycki, v. Estreicher, Glücksmann et de Kowalski auxquels j'exprime ma vive reconnaissance pour l'intérêt qu'ils ont bien voulu me témoigner.

TABLE DES MATIÈRES

RECHERCHES SUR LA VAPORISATION SOUS L'INFLUENCE D'UN COURANT GAZEUX. Pages.

I. Introduction	7
II. Théorie	15
III. Disposition des appareils	23
IV. Méthode expérimentale	26
V. Vitesse du courant gazeux	29
VI. Abaissement du niveau du liquide	32
VII. Influence de la pression ambiante	34
VIII. Influence de la température	37
IX. Vaporisation dans une atmosphère d'hydrogène	42
X. Agitation du liquide	45
XI. Vaporisation des solutions	49
XII. Agitation du gaz	53

ABSORPTION D'UN COURANT D'ANHYDRIDE CARBONIQUE PAR LA POTASSE CAUSTIQUE.

I.	62
II. Modification des appareils	63
III. Méthode expérimentale	64
IV. Théorie	67
V. Concentration de la potasse caustique, etc.	74
VI. Concentration de l'anhydride carbonique dans le courant gazeux	78
VII. Vitesse du courant gazeux	79
VIII. Vitesse de l'agitation du liquide	83
CONCLUSIONS	86

